



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

**“ESTUDIO DEL COMPUESTO Cu-WO_3 /GRAFENO COMO
FOTOCATALIZADOR PARA LA RUPTURA DEL AGUA EN LA PRODUCCIÓN
DE HIDRÓGENO”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA**

PRESENTA:

M.C.I. ALDO KEVIN LÓPEZ MATUS

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ

EN CODIRECCIÓN:

DR. J. YSMAEL VERDE GÓMEZ

CUNDUACÁN, TABASCO, A JULIO DE 2025

Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, el día 30 del mes de junio del año 2025, el que suscribe M.C.I. Aldo Kevin López Matus alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería con número de matrícula 182D20003, adscrito a la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería y titulada Estudio del compuesto Cu-WO₃/grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua en la producción de hidrógeno dirigida por el Dr. Rosendo López González.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Cunduacán, Tabasco a 30 de junio del 2025.



M.C.I. Aldo Kevin López Matus
Nombre y Firma



JEFATURA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco a 23 de mayo de 2025.

MEM/AP-DAIA/128/2025

PARA **DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**
DIRECTORA DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

"Estudio del compuesto Cu-WO₃/grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua en la producción de hidrógeno"

Desarrollado por el M.C.I. **Aldo Kevin López Matus**, del **Doctorado en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMITÉ SINODAL

DR. PIO SIUENTES GALLARDO
PRESIDENTE

DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ LEMUS
SECRETARIO

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
VOCAL 1

DRA. MA. GUADALUPE RIVERA RUEDAS
VOCAL 2

DR. DAVID SALVADOR GARCÍA ZALETA
VOCAL 3

DR. GETSEMANI MORALES MENDOZA
VOCAL 4

DRA. CINTHIA GARCÍA MENDOZA
VOCAL 5



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/945/2025
FECHA: 30 de junio de 2025
ASUNTO: Autorización de
impresión definitiva

M.C.I.: ALDO KEVIN LÓPEZ MATUS
PASANTE DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

"Estudio del compuesto Cu-WO₃/grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua en la producción de hidrógeno"

Para obtener el grado de **Doctor en Ciencias en Ingeniería** y en el cual ha tenido como Director de Tesis al Dr. Rosendo López-González y su Co - Director el Dr. José Ysmael Verde Gómez.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA

c.c.p. Archivo
DRA'DMFM / MCA'RACT



DIRECCIÓN

Carta de Cesión de Derechos

Cunduacán, Tabasco a 30 de junio del 2025.

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTORES en la producción, creación y/o realización de la obra denominada Estudio del compuesto Cu-WO₃/grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua en la producción de hidrógeno.

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES

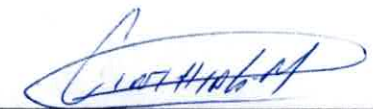

M.C.I. Aldo Kevin López Matus
EGRESADO


Dr. Rosendo López González
DIRECTOR


Dr. José Ysmael Verde Gómez
CODIRECTOR

TESTIGOS


Dra. Mayra Angelica Álvarez Lemus


Dr. Cinthia García Mendoza

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la fuerza y sabiduría de llevar a cabo cada una de las cosas que he hecho.

A mi familia que son y seguirán siendo el pilar de que ahora este logrando un objetivo más en mi vida; sin ellos hubiese sido difícil lograr este sueño. En especial a mis padres Manuel López Martínez y Arcelia Matus Martínez, mis hermanos y esposa Lizbeth Morales Murillo, que siempre estuvieron, cuando se les necesitaba; Agradezco su gran apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida.

Al consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por la beca de manutención otorgada por un periodo de 4 años y por el apoyo a Proyectos de Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales 2015 "PLANTA SOLAR PROTOTIPO PARA LA PRODUCCIÓN FOTOASISTIDA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO NANOESTRUCTURAS MODIFICADAS DE WO_3 SOPORTADAS EN CARBONO" clave I000/513/2016.

A mi director de tesis, Dr. Rosendo López González, por guiarme y dirigirme por el camino de la investigación, por compartir sus grandes conocimientos que al igual hicieron posible el término de este proyecto, les doy las gracias por todo. Dios lo bendiga siempre. De igual forma agradezco a mi codirector el Dr. Ysmael Verde Gómez por todo su apoyo al proyecto.

Al Dr. Edgar Vicente Macías Melo y Dra. Karla María Aguilar Castro por su apoyo en la construcción del colector solar parabólico empleado en la tesis.

A Samuel Cabrera Pérez quien fue de apoyo y un gran compañero, a la Dra. Mayra Angelica Álvarez Lemus por compartir sus grandes conocimientos y su apoyo en el grupo de investigación, a la Dra. Cinthia García Mendoza y al Dr. Getsemaní Morales Mendoza por compartir sus conocimientos y guiarme con la experiencia en el área de la investigación.

DEDICATORIAS

A mis hijas: Montserrat López Morales y Asiria López Morales por ser el motor y motivación en la vida.

A mis padres: Manuel López Martínez y Arcelia Matus Martínez.

A mi esposa: Lizbeth Morales Murillo.

A mis hermanos: Manuel López Matus y Zeltzin López Matus.

A mis amigos: Samuel Cabrera Pérez, Irving Obed Madrigal de Dios.

Esta tesis va dedicada para aquellas personas que creyeron en mí y que en su momento fueron de apoyo en mi vida.

RESUMEN

Se sintetizó el óxido de grafeno reducido por el método de Hummers usando como precursor el grafito. Se sintetizaron los compósitos de Cu/rGO-WO₃ con variaciones de rGO (3 y 6 % en masa) por el método hidrotérmico y se acopló el ion cobre (Cu⁺¹) (0.5 y 1.0 % en masa) por el método de impregnación (formando compuestos de Cu₂O), los cuales se llevaron a un tratamiento térmico a temperaturas de 550° C. como agentes precursores se utilizaron tungstato de sodio hidratado (Na₂WO₄H₂O y nitrato tri-hidratado de cobre (II) (Cu(NO₃)₂.3H₂O).

Se caracterizaron los materiales por difracción de rayos X y microscopía Raman, los resultados indican presente la estructura monoclinica del WO₃ con un tamaño de cristalito constante sin presentar un cambio en la estructura al acoplar el ion Cu⁺¹ y el rGO. La absorbancia de los materiales se midió por espectrofotometría ultravioleta-visible y empleando la ecuación modificada de Kubelka-Munk se calcularon las brechas de energía obteniendo una disminución poco significativa al ser acoplados (Cu⁺¹ y el rGO) y presentó un aumento en la capacidad de absorber en el rango de luz visible atribuido a los subniveles energéticos creados en las bandas del semiconductor. Los resultados texturales por fisisorción mostraron un aumento en el área superficial específica propiciado por el rGO y en el FESEM se mostró una distribución homogénea al incorporar el Cu⁺¹, además se confirmaron los porcentajes en masa de los materiales acoplados por EDS. Con estos análisis los resultados señalan una mejora en las propiedades ópticas, texturales y morfológicas de los compuestos, así como se confirma la obtención de compósitos ya que no se vio afectado la matriz del WO₃ y solo se formaron especies de Cu₂O en la superficie, como revela los análisis XPS.

Se evaluó el desempeño fotocatalítico de los materiales con luz simulada en un reactor conectado a un sistema continuo en el laboratorio y se evaluaron en un concentrador solar cilíndrico que se construyó con un factor de concentración de 24. Los resultados fueron satisfactorios con un tiempo de reacción de 5 horas para ambos casos, con diferentes tendencias debido a la fuente de luz, para el sistema con luz simulada la mayor producción de H₂ fue de 1146 µmol/g correspondiente

al 3rGO-WO₃ y para la evaluación en la luz solar la mayor producción fue de 394 $\mu\text{mol/g}$ correspondiente al compuesto 0.5Cu/6rGO-WO₃. Los resultados obtenidos en este trabajo superan por más del 500% respecto a otros trabajos que realizan la división de la molécula del agua por fotocatalisis.

Contenido

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1 Energía solar	3
2.2 Hidrógeno como fuente alterna de energía.....	4
2.3 Fotocatálisis heterogénea.....	7
2.4 Producción de H ₂ mediante la división de la molécula del agua.....	8
2.5 WO ₃ como óxido semiconductor	10
2.7 Grafeno	11
2.7 Cobre	13
2.8 Método Hummers	15
2.9 Método hidrotérmico	16
2.10 Método de impregnación	18
2.11 Cromatografía de gases	20
2.12 Difracción de rayos X.....	23
2.13 Espectroscopía ultravioleta visible	25
2.14 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier.....	28
2.15 Fisisorción de nitrógeno.....	30
2.15 Microscopía Raman.....	34
2.17 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	37
2.18 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X.....	38
2.19 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	39
JUSTIFICACIÓN	41
PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN	42
HIPOTESIS	43
CAPÍTULO III. OBJETIVOS	43
3. Objetivo general.....	43
3.1 Objetivos particulares	43
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA	44
4.1 Síntesis del rGO por el método de Hummers.....	44
4.2 Síntesis del WO ₃ por método hidrotérmico.	45
4.3 Acoplamiento del rGO-WO ₃ por método hidrotérmico	46
4.4 Impregnación del compuesto con Cu ⁺¹ (CuO).....	47
4.5 Construcción de un concentrador solar cilindro parabólico.....	48
4.6 Curvas de calibración.	50
4.7 Evaluación en la producción de H ₂ con luz simulada.....	51
4.8 Evaluación en la producción de H ₂ en el concentrador solar.....	52

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
5.1 Difracción de rayos X.....	53
5.2 Espectroscopia Raman.....	56
5.3 Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa.....	59
5.4 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier	63
5.5 Fisisorción de nitrógeno.....	65
5.6 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	67
5.7 Espectrometría de dispersión de energía.....	70
5.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	72
5.5 Evaluación en la producción de hidrógeno.....	80
5.5.1 Pruebas fotocatalíticas en el laboratorio con luz simulada	80
5.5.2 Pruebas fotocatalíticas en el concentrador solar cilíndrico parabólico.	81
CONCLUSIONES.....	87
RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS	89
REFERENCIAS	90
ANEXO	96

Índice de tablas

Tabla 1 Propiedades del hidrógeno	5
Tabla 2 Detectores de cromatógrafo de gases	23
Tabla 3 Etiquetado de los materiales para su fácil identificación	48
Tabla 4. Parámetros de red y tamaño de cristalito de los compósitos	56
Tabla 5 Brecha de energía de los compósitos	62
Tabla 6 Propiedades texturales de los materiales obtenidos por el método BET	67
Tabla 7 Análisis XPS para las muestras con cobre	80
Tabla 8 Comparación en el desempeño fotocatalítico en la producción de hidrógeno	85

Índice de figuras

Figura 1 Distribución de cuerpo negro de 5800 K utilizando la ley de Planck	4
Figura 2 Área de aplicación de la energía del hidrógeno	7
Figura 3 Diagrama de energía de bandas de una partícula de WO_3	8
Figura 4 Rutas impulsadas por energía para la división del agua	10
Figura 5 a) Estructura del WO_3 tipo ReO_3 , b) Estructura base de octaedro del trióxido de tungsteno	11
Figura 6 Estructura hexagonal del grafeno	12
Figura 7 Esquema de los enlaces σ en el plano y los orbitales π perpendiculares al plano de las láminas de grafeno	13
Figura 8 Ilustración esquemática del acoplamiento de los materiales para la formación del compósito	14
Figura 9 Esquema propuesto de transferencia de carga y fotocátalisis incorporando el ion Cu^{+1}	15
Figura 10 Esquema del mecanismo de formación de GO a partir de grafito	16
Figura 11 La autoclave utilizada en la síntesis hidrotérmica	17
Figura 12 Fenómeno de transporte involucrado en la impregnación húmeda	19
Figura 13 Componentes principales de un cromatógrafo de gases	22
Figura 14 Difracción de los rayos X por los planos de un cristal	24
Figura 15 Solución absorbente de concentración C	26
Figura 16 Tipos de vibraciones moleculares	30
Figura 17 Tipos de isothermas de adsorción y b) Tipos de bucles de histéresis	33
Figura 18 Diagrama de bloques de un espectrómetro Raman	35

Figura 19 Origen de los espectros Raman	36
Figura 20 Esquema del proceso ESCA.....	40
Figura 21 Diagrama de síntesis del grafeno.....	45
Figura 22 Síntesis hidrotérmica del WO_3	46
Figura 23 Síntesis del rGO- WO_3 por método hidrotérmico.....	47
Figura 25 Reactor cilíndrico parabólico de concentración solar.....	49
Figura 26 A) Difusómetro B) Piranómetro para medir radiación.....	50
Figura 27 Reactor fotocatalítico en la división de la molécula de agua.....	52
Figura 30 Difracción de rayos X del GO y el rGO a pH 3 y 7	53
Figura 31 Patrones de difracción de rayos X del WO_3 , rGO- WO_3 y Cu/rGO- WO_3 con variaciones de rGO (3 y 6%) y el Cu^{+1} (0.5 y 1 %)	55
Figura 32 Espectros Raman del rGO, WO_3 y del rGO- WO_3	58
Figura 33 Variación del FWHM de la banda Raman a 731 cm^{-1} contra el tamaño de cristal de los compósitos	59
Figura 34 Espectroscopia uv-vis del WO_3 y su evolución para formar Cu/rGO- WO_3 con concentraciones de rGO (3 y 6%) y Cu^{+1} (0.5 y 1 %).....	61
Figura 35 Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida	62
Figura 36 Variación de la energía de banda con el tamaño de cristalito	63
Figura 37 Espectros FT-IR del WO_3 , rGO- WO_3 y Cu/rGO- WO_3 con sus variantes concentraciones de rGO (3 y 6%) y Cu^{+1} (0.5 y 1 %)	64
Figura 38 Isotermas de adsorción y desorción.....	66
Figura 40 Micrografías FESEM del del WO_3 , 0.5Cu/ WO_3 , 6rGO- WO_3 y 0.5Cu/6rGO- WO_3	69
Figura 41 Espectros EDS del WO_3 y compósitos con la incorporación del Cu^{+1} y el rGO.....	71
Figura 42 Espectros de fotoelectrones de rayos X del WO_3 , 6rGO- WO_3 , 0.5Cu/ WO_3 y 0.5Cu/6rGO- WO_3	72
Figura 43 Espectros de fotoelectrones de rayos X de la señal W 4f correspondientes a las muestras WO_3 , 6rGO- WO_3 , 0.5Cu/ WO_3 y 0.5Cu/6rGO- WO_3	73
Figura 44 Espectros de fotoelectrones de rayos X, deconvolución de la señal W 4f de los compuestos: a) 6rGO- WO_3 , b) 0.5Cu/ WO_3 , c) 0.5Cu/6rGO- WO_3 y d) WO_3	74
Figura 45 Espectros de fotoelectrones de rayos X de los compuestos WO_3 , 6rGO- WO_3 , 0.5Cu/ WO_3 y 0.5Cu/6rGO- WO_3 , de las señales C 1s	75
Figura 46 Espectros de fotoelectrones de rayos X de la señal O 1s correspondientes a las muestras WO_3 , 6rGO- WO_3 , 0.5Cu/ WO_3 y 0.5Cu/6rGO- WO_3	76

Figura 47 Espectros de fotoelectrones de rayos X, deconvolución de la señal O 1s de los compuestos: a) 6rGO-WO ₃ , b) 0.5Cu/WO ₃ , c) 0.5Cu/6rGO-WO ₃ y d) WO ₃	77
Figura 48 Espectros de fotoelectrones de rayos X de la señal Cu 2p correspondientes a las muestras 0.5Cu/WO ₃ y 0.5Cu/6rGO-WO ₃	79
Figura 49 Espectros de fotoelectrones de rayos X de los compuestos 0.5Cu/WO ₃ y 0.5Cu/6rGO-WO ₃ , deconvolución de las señales Cu 2p	79
Figura 50 Desempeño en la producción de hidrógeno con luz simulada en reactor con sistema continuo al cromatógrafo	81
Figura 51 Desempeño en la producción de hidrógeno en el concentrador solar	83
Figura 52 Comparación del compósito con mayor desempeño para cada sistema	84
Figura 53 Comparación en el desempeño fotocatalítico en la producción de hidrógeno ...	86

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La gran demanda de energía para satisfacer las necesidades de la humanidad y el aumento del calentamiento global han llevado al hombre a buscar fuentes de energías alternas para mitigar la problemática que hoy en día ha causado un deterioro acelerado medioambiental, dentro de las alternativas destaca la energía solar, ya que nos proporciona recursos ilimitados y es usada para la producción de hidrógeno en la división de la molécula del agua, llevadas a cabo en sistemas como celdas fotoelectroquímicas (PEC) (Fernandez-Ibanez et al., 2021), fotocatalizadores (Sharma et al., 2022), radiólisis, fotobiológica y descomposición térmica (Veksha et al., 2023). Sin embargo se debe considerar dos requisitos tal que, los materiales catalizadores sean capaces de absorber un amplio rango en el espectro electromagnético de la luz solar y que estos materiales tengan la capacidad de producir principalmente hidrógeno (Toledo Camacho et al., 2018). Actualmente las fuentes precursoras para la obtención del hidrógeno son provenientes de fósiles, a pesar de ser más rentables y estudiadas, no dejan de tener un impacto negativo en el medio ambiente, tal es el caso del CH_4 . (Siang et al., 2018; Toledo Camacho et al., 2018).

En 2020 la demanda industrial de hidrógeno puro fue de 87 millones de toneladas, el 95% es producido través del reformado de metano con vapor y la gasificación del carbón (particularmente en China) y el otro 5% proviene de la electrólisis, tan solo a finales del 2021 se instalaron 300 mW de electrolizadores para producir hidrógeno renovable; sin embargo, la producción del hidrógeno verde tiene múltiples barreras para escalar por los altos costos de obtención, la volatilidad de los precios del gas hacen que la producción sea financieramente riesgosa (REN21, 2022). La ventaja del uso de hidrógeno como fuente de energía, es que se libera limpiamente cuando ocurre contacto con el oxígeno y el único subproducto es el agua. Para producir este combustible, consiste en dividir las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno con tres componentes simples: agua, luz natural y un catalizador cuidadosamente seleccionado ya que los nanomateriales pueden ajustar el ancho de su banda controlando su tamaño y morfología. Se destaca la importancia de los materiales nanoestructurados, sus

efectos morfológicos y cristalinos en la división del agua ya que los nanomateriales tienen una alta relación superficie/volumen que facilita la separación de carga y suprime la recombinación de pares electrón-hueco (J. Joy et al., 2018; Kennedy et al., 2018). Tal es el caso del WO_3 que logra diferenciarse de otros semiconductores con un amplio aprovechamiento de la luz visible; Sin embargo, por si solo el WO_3 presenta algunas dificultades que propician a la recombinaciones de carga e impiden una buena eficiencia principalmente por la cantidad de electrones fotogenerados con relación a los fotones incidentes (Toledo Camacho et al., 2018). Por lo que se busca crear un material compuesto con diferentes niveles energéticos, los cuales nos permitan disminuir el efecto de la recombinación en el proceso de fotocátalisis, así como aumentar el transporte electrónico y mejorar la utilización de la luz solar ya que es una alternativa a la energía convencional debido a su mayor potencial de aprovechamiento global, disminuyendo el uso de fuentes de energía tradicionales y contaminantes. Actualmente existen estudios donde utilizan los compuestos rGO/WO_3 y configuraciones con iones cobre en la producción de hidrógeno; sin embargo, son evaluados con fuentes simuladas o algunos utilizan energías que rondan por debajo de la luz visible. Por ello el interés de los concentradores solares hoy en día tienen como objeto el aprovechamiento de la energía solar. Al principio estos dispositivos se empleaban en la generación de energía térmica; sin embargo, debido a su potencial se le dieron diferentes usos como: descontaminación del agua y producción de hidrógeno por hidrolisis (Habibollahzade et al., 2018). En la actualidad las reacciones fotocatalíticas para la división de la molécula del agua se dan en ambientes controlados con luz simulada en el rango del ultravioleta, aumentando los costos y la dependencia de una fuente no renovable. Por ello, la importancia en la implementación de un concentrador solar, involucra como reto la construcción de un material capaz de absorber un amplio espectro de la luz solar y producir hidrógeno a partir del agua. Tal es el caso del $\text{Cu}/\text{rGO}-\text{WO}_3$

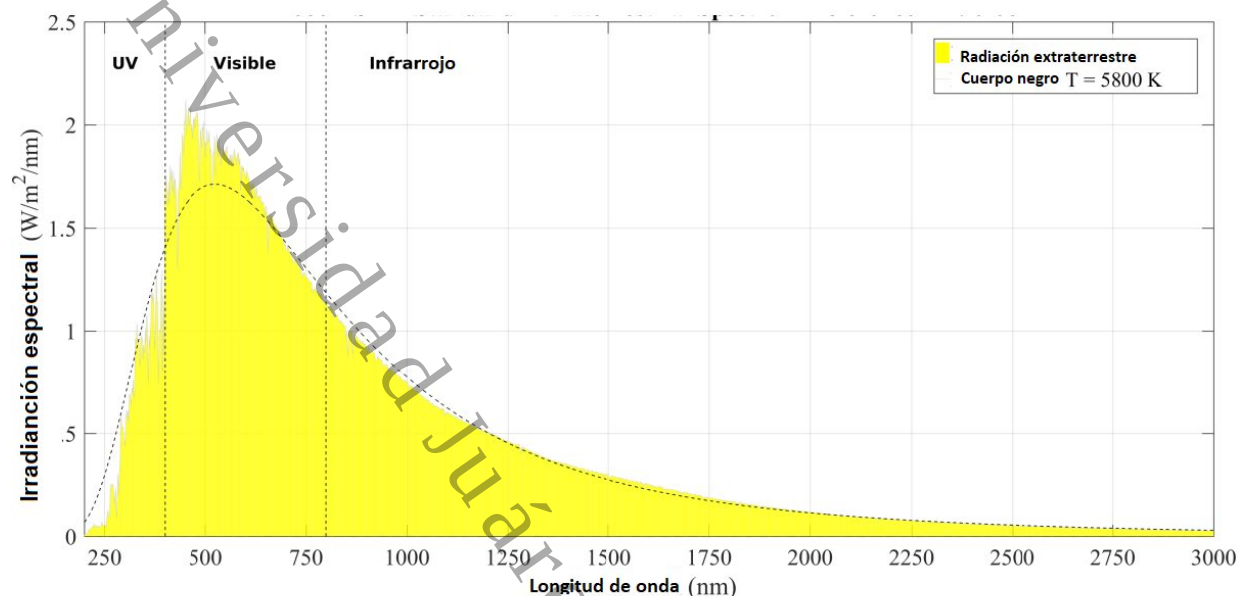
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Energía solar

Cualquier objeto con una temperatura superior al cero absoluto Kelvin emite radiación. Con una temperatura superficial efectiva de ≈ 5800 K, el Sol se comporta como un cuerpo negro cuasi-estático y emite radiación en una amplia gama de longitudes de onda, con una distribución cercana a la predicha por la ley de Planck (Figura 1). Esto constituye la distribución de energía espectral solar, o espectro solar. Para aplicaciones terrestres, el espectro solar útil, también llamado espectro de onda corta (≈ 290 – 4000 nm), incluye las regiones espectrales denominadas ultravioleta (UV), visible e infrarrojo cercano (NIR). Este último es la parte del espectro infrarrojo que se encuentra por debajo de los 4000 nm en el espectro solar. Por el contrario, el espectro de onda larga (o infrarrojo lejano) se extiende más allá de $4\text{ }\mu\text{m}$, donde la emisión térmica del planeta es dominante. En la Figura 1 se detalla el espectro solar, en el que están marcado los límites entre el ultravioleta, el visible y el infrarrojo. Alrededor del 51% de la irradiancia solar se encuentra en el infrarrojo, el 42% en el visible y el 7% en el ultravioleta (Craig F. Bohren, 2006).

El sol es el recurso más abundante de energía con presencia desde el principio de los tiempos, es limpia y amigable con el medio ambiente; posee la capacidad de satisfacer la acelerada demanda energética debido a que es prácticamente inagotable y su irradiancia espectral representa el 98.5 % del espectro extraterrestre que está contenida en el rango de longitud de onda de 290 a 4000 nm. Las determinaciones históricas de la constante solar han fluctuado a lo largo del tiempo a principios del siglo XXI, era de $1366, 1 \pm 7\text{ W/m}^2$; sin embargo, observaciones satelitales más recientes que utilizan sensores avanzados y mejores métodos de calibración han demostrado que la constante solar es algo más baja: $\approx 1361\text{ W/m}^2$. Después de un cuidadoso análisis y correcciones de décadas de registros satelitales anteriores, Gueymard (2018) propuso un valor estudiado de $1361,1\text{ W/m}^2$ (Sengupta et al., 2021).

Figura 1
Distribución de cuerpo negro de 5800 K utilizando la ley de Planck



Nota. Esta imagen muestra la radiación solar en el rango del UV, visible e infrarrojo, Referencia ETS (ASTM E490-19).

2.2 Hidrógeno como fuente alterna de energía

Producido por primera vez por Robert Boyle en 1671 al hacer reaccionar ácidos minerales con hierro, el hidrógeno fue reconocido como una sustancia discreta por Henry Cavendish en 1766. Cavendish llamó al gas "aire inflamable" e informó además en 1781 que producía agua cuando se quemaba. En 1783, Lavoisier reprodujo los hallazgos de Cavendish, formuló la ley de conservación de masas y nombró al elemento "hidrógeno" del griego "creador de agua" (Pagliaro & Athanasios, 2012).

El átomo de hidrógeno es el elemento más ligero, y su isótopo más común consiste en un solo protón y un electrón. Los átomos de hidrógeno forman fácilmente moléculas de H_2 , que son de menor tamaño en comparación con la mayoría de las otras moléculas. La forma molecular, denominada simplemente hidrógeno, es incolora, inodora e insípida y es aproximadamente 14 veces más liviana que el aire y se difunde más rápido que cualquier otro gas. Al enfriarse, el hidrógeno se condensa en líquido a $-253^\circ C$ y en sólido a $-259^\circ C$. Las propiedades físicas del hidrógeno se resumen en la Tabla

1. El hidrógeno ordinario tiene una densidad de $0,09 \text{ kg/m}^3$. Por lo tanto, es la sustancia más ligera conocida con una flotabilidad en el aire de $1,2 \text{ kg/m}^3$. Además, el hidrógeno gaseoso tiene una de las capacidades caloríficas más altas ($14,4 \text{ kJ/kg K}$).

Tabla 1
Propiedades del hidrógeno

Propiedad	Valor
Peso molecular	2.01594
Densidad del gas a 0°C y 1 atm,	0.08987 kg/m^3
Densidad del sólido a -259°C	858 kg/m^3
Densidad del líquido a -253°C	708 kg/m^3
Temperatura de fusión	-259°C
Temperatura de ebullición a 1 atm	-253°C
Temperatura crítica	-240°C
Presión crítica	12.8 atm
Densidad crítica	31.2 kg/m^3
Calor de fusión a -259°C	58 kJ/kg
Calor de vaporización a -253°C	447 kJ/kg
Conductividad térmica a 25°C	$0.019 \text{ kJ/(ms}^\circ\text{C)}$
Viscosidad a 25°C	0.00892 centipoise
Capacidad calorífica (C_p) del gas a 25°C	$14.3 \text{ kJ/ (kg }^\circ\text{C)}$
Capacidad calorífica (C_p) del líquido a -256°C	$8.1 \text{ kJ/ (kg }^\circ\text{C)}$
Capacidad calorífica (C_p) del sólido a -259.8°C	$2.63 \text{ kJ/ (kg }^\circ\text{C)}$

Nota. La tabla muestra las propiedades del hidrógeno para diferentes condiciones.

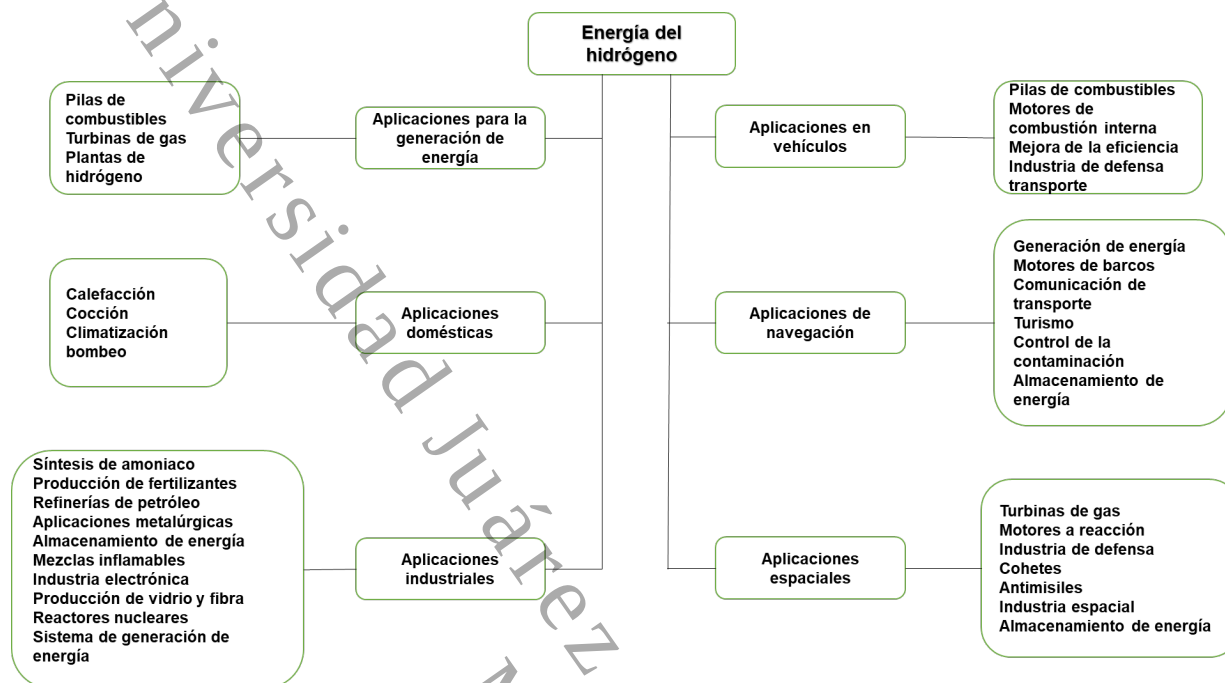
El átomo de hidrógeno (H) consta de un núcleo de carga positiva unitaria y un solo electrón. Tiene un número atómico de 1 y un peso atómico de 1.00797. Este elemento es un constituyente principal del agua y de todas las materias orgánicas, y está ampliamente distribuido no solo en la tierra sino también en todo el Universo. A temperaturas ordinarias, el hidrógeno es comparativamente no reactivo a menos que haya sido activado de alguna manera. Por el contrario, el átomo de hidrógeno es químicamente reactivo, por lo que no se encuentra químicamente libre en la naturaleza. De hecho, se necesitan temperaturas altas para disociar el hidrógeno molecular en

hidrógeno atómico. Por ejemplo, incluso a 5000 K, alrededor del 5 % del hidrógeno permanece sin disociarse. En la naturaleza, la mayor parte del hidrógeno está unido a átomos de oxígeno o de carbono. Por lo tanto, para obtener hidrógeno a partir de compuestos naturales, se necesita gasto de energía. Por lo tanto, el hidrógeno debe considerarse como un portador de energía, un medio para almacenar y transmitir energía derivada de una fuente de energía primaria (Francis, 2008).

El hidrógeno es el átomo más ligero y pequeño de la naturaleza: su masa y tamaño son los más pequeños entre todos los elementos químicos. Esta es una propiedad importante que predetermina la movilidad de los átomos de hidrógeno, bajo condiciones definidas, la baja masa le da la oportunidad al hidrógeno de participar en las reacciones de efecto túnel. La simplicidad del hidrógeno produce fantásticas propiedades químicas y físicas del elemento y sus especies (Gavrilyuk, 2013).

La Figura 2 muestra varias áreas de aplicaciones de la energía del hidrógeno, de las cuales el uso de la energía del hidrógeno para aplicaciones vehiculares es el enfoque actual (Francis, 2008). El interés en el hidrógeno renovable, o el hidrógeno producido a partir de la electrólisis alimentada por electricidad renovable, aumentó en los últimos años. Se considera una solución clave para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero de sectores difíciles de descarbonizar, como el acero, los productos químicos y el transporte de larga distancia. El hidrógeno ya se usa comúnmente en las industrias petroquímica y siderúrgica, ya sea en refinerías de petróleo para eliminar impurezas y mejorar las fracciones de petróleo pesado, como materia prima para la producción química (como amoníaco y metanol) o como agente reductor en la fabricación de hierro (REN21, 2022).

Figura 2
Área de aplicación de la energía del hidrógeno



Nota. Esta figura muestra amplias aplicaciones del hidrógeno como fuente de energía verde.

2.3 Fotocatálisis heterogénea

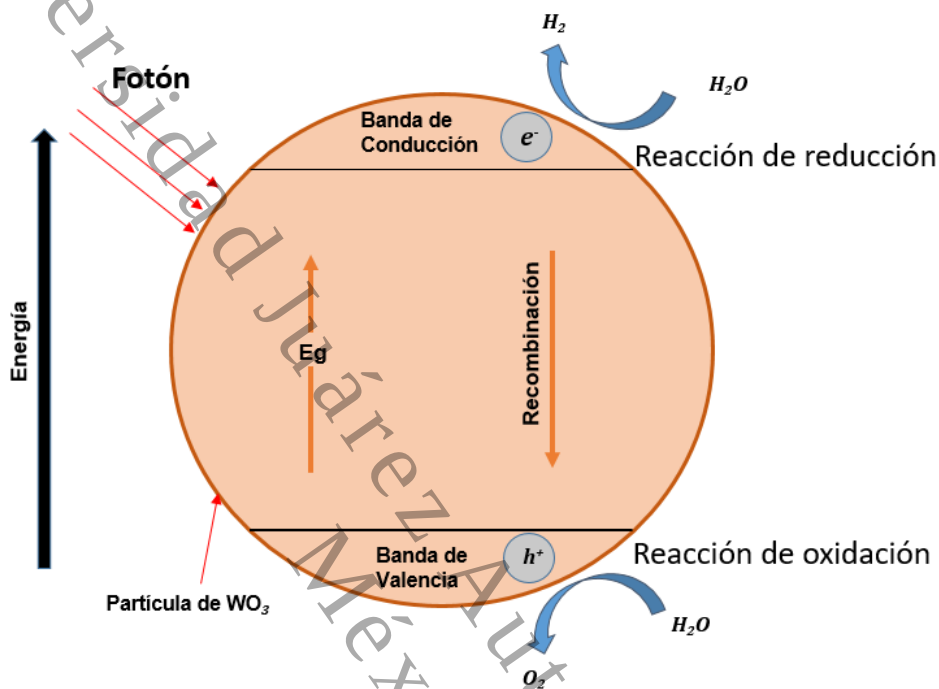
La fotocatálisis heterogénea se puede llevar a cabo en varios medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o soluciones acuosas. El proceso de la catálisis heterogénea, se caracteriza en general por las siguientes fases: El catalizador es transferido a la fase fluida en la superficie, posteriormente es absorbido uno de los reactivos, luego se da una reacción en la fase absorbida y la eliminación de los productos de la región de interfaz. Es por ello que, en la fase absorbida es donde sucede la reacción fotocatalítica.

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador en el que la activación térmica se reemplaza por una activación fotónica. Ocurre en un semiconductor cuando se ilumina con fotones cuya energía es igual o mayor que su energía de banda prohibida E_g ($h\nu \geq E_g$), hay absorción de estos fotones y creación de la mayoría de los pares de electrones, que se disocian en

fotoelectrones libres en la banda de conducción y en los agujeros en la banda de valencia. (Figura 3) Simultáneamente (Chen et al., 2010; Herrmann, 1999).

Figura 3

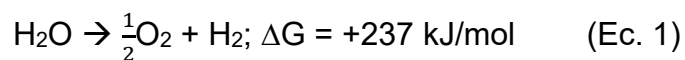
Diagrama de energía de bandas de una partícula de WO_3



Nota. Esta imagen muestra cómo se da la generación de pares de electrón y huecos al incidirle al material una energía mayor de la E_g .

2.4 Producción de H_2 mediante la división de la molécula del agua

Fujishima y Honda lograron descomponer la molécula de agua en oxígeno e hidrógeno por foto-electrólisis utilizando TiO_2 como electrodo bajo irradiación UV. Por lo que, para que este proceso se lleve a cabo es necesario alcanzar una energía libre de Gibbs ΔG^0 de 237 kJ/mol o 1.23 eV (Ec.1). Por lo tanto, la energía de banda prohibida del fotocatalizador debe ser $> 1.23 \text{ eV}$ ($< 1000 \text{ nm}$) para lograr la división del agua. Sin embargo, para usar luz visible, debe ser $< 3.0 \text{ eV}$ ($> 400 \text{ nm}$) (Fujishima, 1972).



Los procesos involucrados en la generación fotocatalítica de H_2 incluyen, absorción de luz por parte del fotocatalizador semiconductor, generación de portadores de cargas excitados (electrones y huecos), recombinación de estos portadores de carga, separación de los portadores de carga excitados, migración de electrones y huecos, atrapamiento de portadores de carga y transferencia de los portadores de carga al agua u otras moléculas. Todos estos procesos afectan el sistema de generación final del H_2 . La cantidad total de H_2 generada está determinada por la cantidad de electrones excitados en la interfaz agua/fotocatalizador, capaces de reducir el agua. Después de que se crean los pares electrón/hueco, los procesos de recombinación de carga y separación/migración son dos procesos competitivos importantes dentro del fotocatalizador de semiconductores que afectan en gran medida la eficiencia de la reacción fotocatalítica para la división del agua (Paul & Kurian, 2023) (Linsebigler et al., 1995).

El H_2 y O_2 fotogenerados para formar H_2O en la superficie del fotocatalizador se denomina normalmente “reacción en la superficie (surface backreaction SBR)”. Existen dos enfoques principales para suprimir el SBR: uno involucra la adición de reactivos de sacrificio en el entorno de reacción fotocatalítica y el segundo crea una separación de los sitios fotoactivos en la superficie de los fotocatalizadores. Los reactivos de sacrificio generales que actúan como donadores o aceptores de electrones, respectivamente, conducen la reacción hacia vías alternativas a medida que se reducen a la oxidación, respectivamente. Teniendo en cuenta el mecanismo básico y los procesos fotocatalíticos individuales de división de agua, existen dos claves para el desarrollo de un semiconductor de alta eficiencia adecuado para la generación de H_2 y O_2 impulsada por luz visible : (1) un fotocatalizador debe tener un intervalo de banda suficientemente estrecho (1.23 eV o 3.0 eV) para captar la luz visible y poseer la estructura de banda correcta; y (2) las cargas fotoinducidas en el fotocatalizador deben separarse de manera eficiente para evitar la recombinación de electrón/hueco (Ismail & Bahnemann, 2014). En la Figura 4 se muestran las fuentes tanto renovables como no renovables en los cuales se puede partir para la generación del hidrógeno, entre ellas está la solar térmica, combustibles fósiles, la fotoelectrólisis y la biofotólisis fotoelectroquímica (Tahir & Batool, 2022). Para la generación de hidrogeno verde es importante que los sistemas

fotocatalíticos sean de bajo costo y altamente eficientes para el aprovechamiento de la luz.

Figura 4
Rutas impulsadas por energía para la división del agua



Nota. Esta imagen muestra las diferentes rutas para la obtención del hidrógeno.

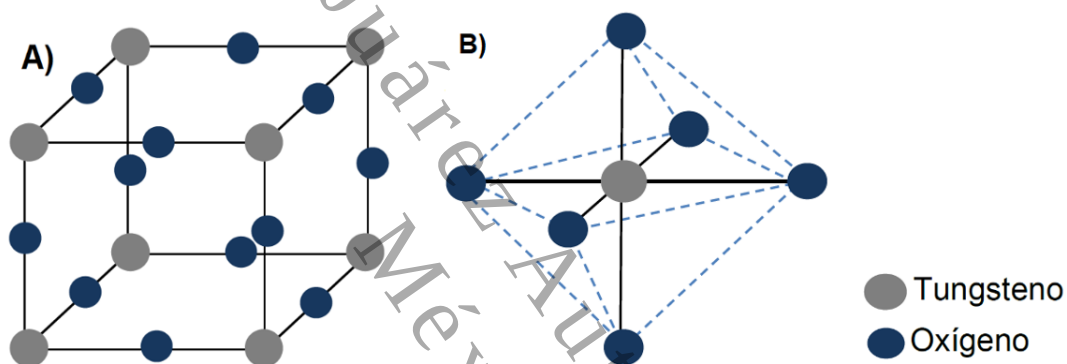
2.5 WO₃ como óxido semiconductor

El trióxido de tungsteno (WO₃) es un semiconductor de tipo n, comúnmente utilizado como fotocatalizador con un potencial de energía de banda prohibida relativamente estrecha (2.4-2.8 eV). Se conoce, hasta ahora, que el WO₃ adopta cinco fases cristalográficas distintas a medida que la temperatura aumenta, la primera de tipo monoclínica o fase ϵ (-273 a -43 °C), la segunda triclinica o fase δ (-43 a 17 °C), la tercera monoclínica o fase γ (17 a 327 °C), ortorrómbica o fase β de (327 a 737 °C) y tetragonal o fase α (737 °C hasta el punto de fusión), siendo la fase γ -WO₃ la más estable a temperatura ambiente. Por otra parte, la estructura base del trióxido de

tungsteno es un arreglo tridimensional de octaedros (Figura 5 b) con ligeras deformaciones en las esquinas, teniendo semejanza con la estructura perovskita cúbica (Figura 5 a) ideal del óxido de renio (ReO_3), donde los diferentes grados de distorsión en los octaedros están relacionados con las diversas fases del WO_3 , así como se considera que los enlaces formados entre el tungsteno y oxígeno son iónicos, ya que el tungsteno cede sus seis electrones de valencia a los átomos de oxígeno (Aguayo & Murrieta, 2010; Xu et al., 2016).

Figura 5

a) Estructura del WO_3 tipo ReO_3 , b) Estructura base de octaedro del trióxido de tungsteno

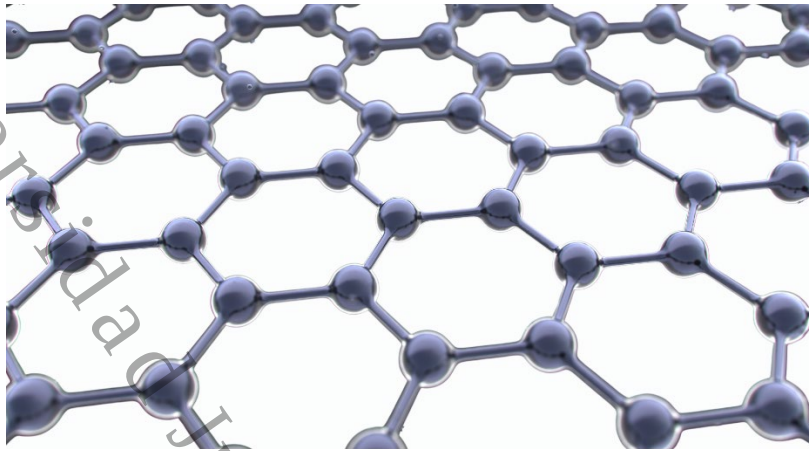


Nota. Esta imagen muestra la estructura del WO_3 y el arreglo que forma el tungsteno con el oxígeno.

2.7 Grafeno

El término "grafeno" apareció por primera vez en 1987 (Mouras et al. 1987) para describir hojas individuales de grafito como uno de los componentes. El término "capas de grafito" fue reemplazado por "grafeno" por la comisión IUPAC. Según la definición reciente, "el grafeno es una monocapa bidimensional de átomos de carbono y es el componente básico de los materiales gráfiticos (es decir, fullereno, nanotubos de carbono, grafito)". El grafeno es un material bidimensional que consiste en una sola capa de átomos de carbono dispuestos en una estructura tipo panal y se compone de átomos de carbono con hibridación Sp^2 , Figura 6.

Figura 6
Estructura hexagonal del grafeno

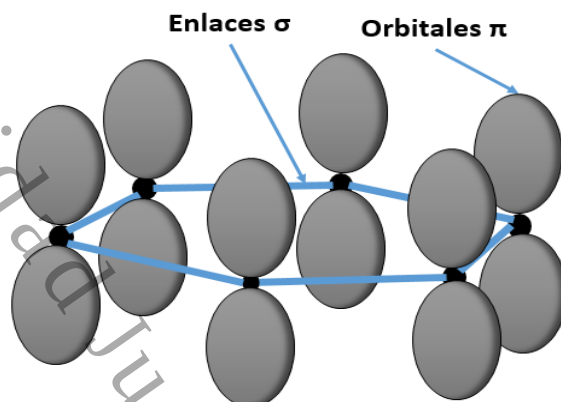


Nota. Esta figura muestra el arreglo de los carbonos para formar el arreglo hexagonal característico del grafeno.

Las hojas de grafeno contienen enlaces σ en el plano y enlaces π fuera del plano. Los enlaces π contribuyen a la conducción electrónica del grafeno y proporcionan una interacción débil entre las capas de grafeno. Los enlaces σ covalentes forman una columna vertebral rígida de la estructura hexagonal y el plano del eje c, es decir, los enlaces π controlan la comunicación entre las diferentes capas de grafeno (Figura 7) (Madhuri, 2015).

Figura 7

Esquema de los enlaces σ en el plano y los orbitales π perpendiculares al plano de las láminas de grafeno.



Nota: En el grafeno de una sola capa, los orbitales π se superponen, formando una banda de conducción (nivel vacío) y una banda de valencia (nivel lleno) con espacio de banda cero.

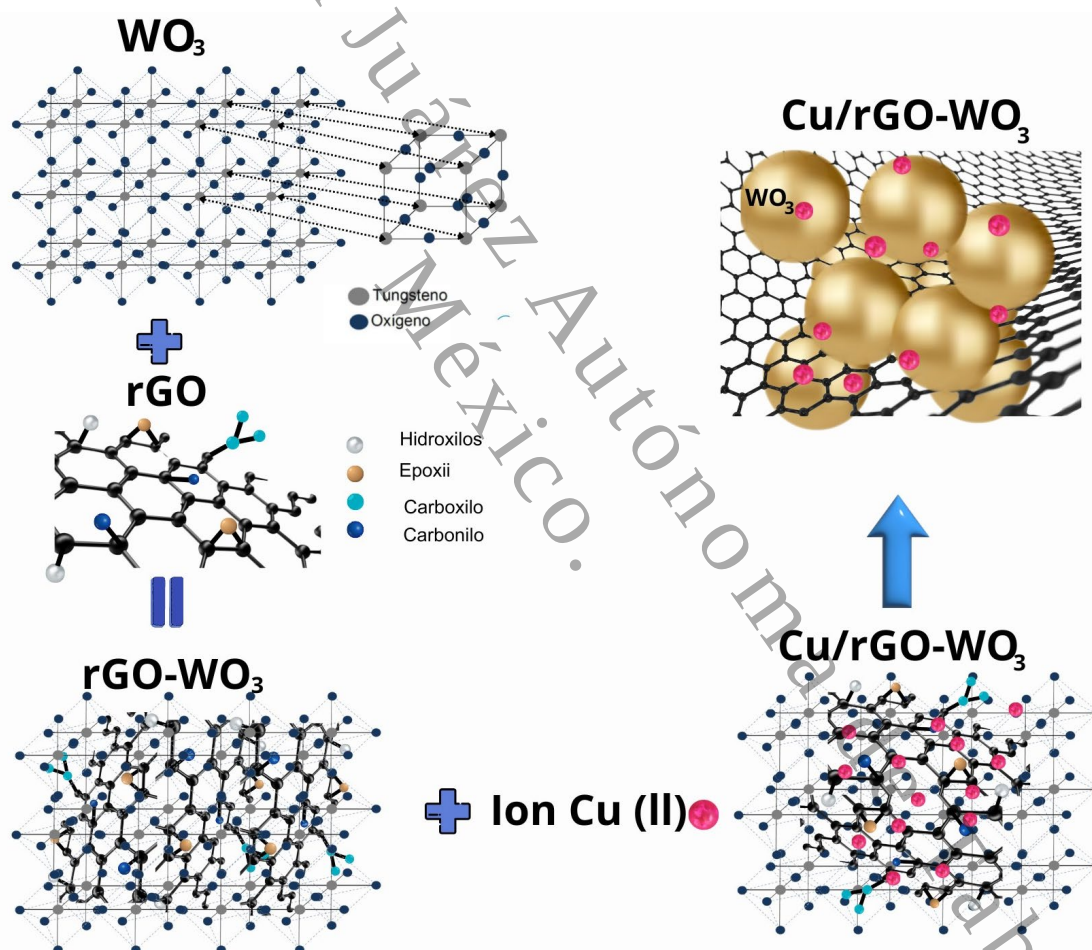
2.7 Cobre

El cobre ha atraído la atención de los investigadores de distintas líneas de investigación ya que presentan altas propiedades conductoras, excelente fotorrespuesta en la región infrarroja cercano además, es un material rentable en comparación de otros metales como Au, Ag y Pt (Subramanyam et al., 2019) y mejora la afinidad a las reacciones redox (Deepa & Rajendran, 2018). Una de las causas por las cuales los metales de transición fueron de interés en la catálisis las bajas eficiencias por las posiciones de los bordes de las bandas de valencia y conducción en los semiconductores es por ello que la implementación de estos metales pueden compensar modificando la superficie del compuesto, el contacto entre el semiconductor y un metal de transición generalmente contribuye a la formación de capas dobles en las interfaces metal-semiconductor implicando una redistribución de cargas (Hameed et al., 2004).

Uno de los mayores obstáculos para explorar el potencial del cobre es evitar su oxidación debido a que son termodinámicamente inestables. Se ha demostrado que una ligera exposición de cobre en aire conduce a una desactivación del material en la

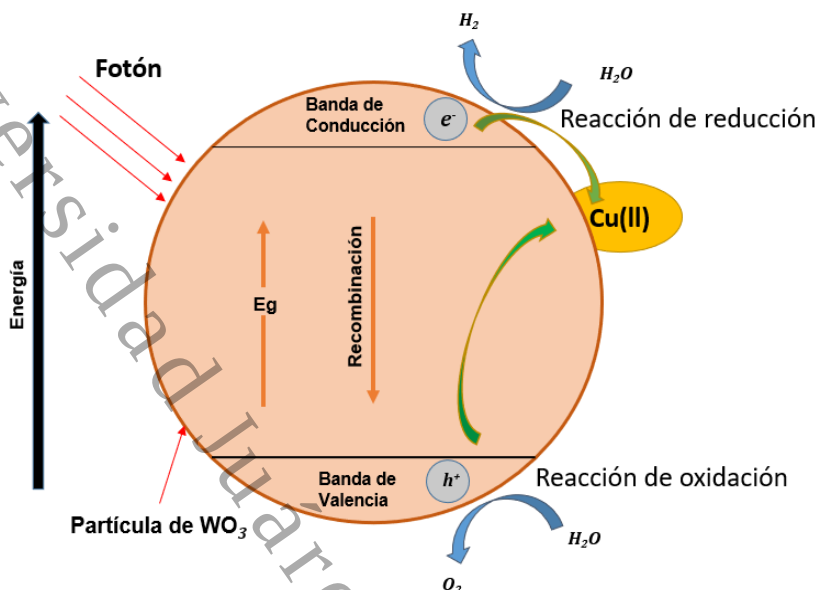
fotocatálisis ya que estos metales en su forma iónica se unen con el oxígeno superficial para formar parches de óxidos metálicos. En la Figura 8 se muestra esquemáticamente como estaría conformado el compuesto al incorporar el rGO con el WO_3 y el cobre impregnado. Por otro lado en la Figura 9 se muestra el esquema de la propuesta de un sistema ideal para la transferencia de cargas en los procesos fotocatalíticos con el cobre los cuales se reportan en la literatura con una mayor estabilidad y un buen desempeño (Shi et al., 2020).

Figura 8
Ilustración esquemática del acoplamiento de los materiales para la formación del compuesto



Nota. Posible interacción entre los materiales para formar el compuesto.

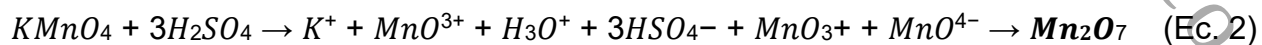
Figura 9
Esquema propuesto de transferencia de carga y fotocatalisis incorporando el ion Cu^{+1}



Nota. La figura muestra el cómo el ion Cu juega un papel importante en la disminución de la recombinación de cargas al no permitir que electrones vayan directamente a la banda de valencia del WO_3 .

2.8 Método Hummers

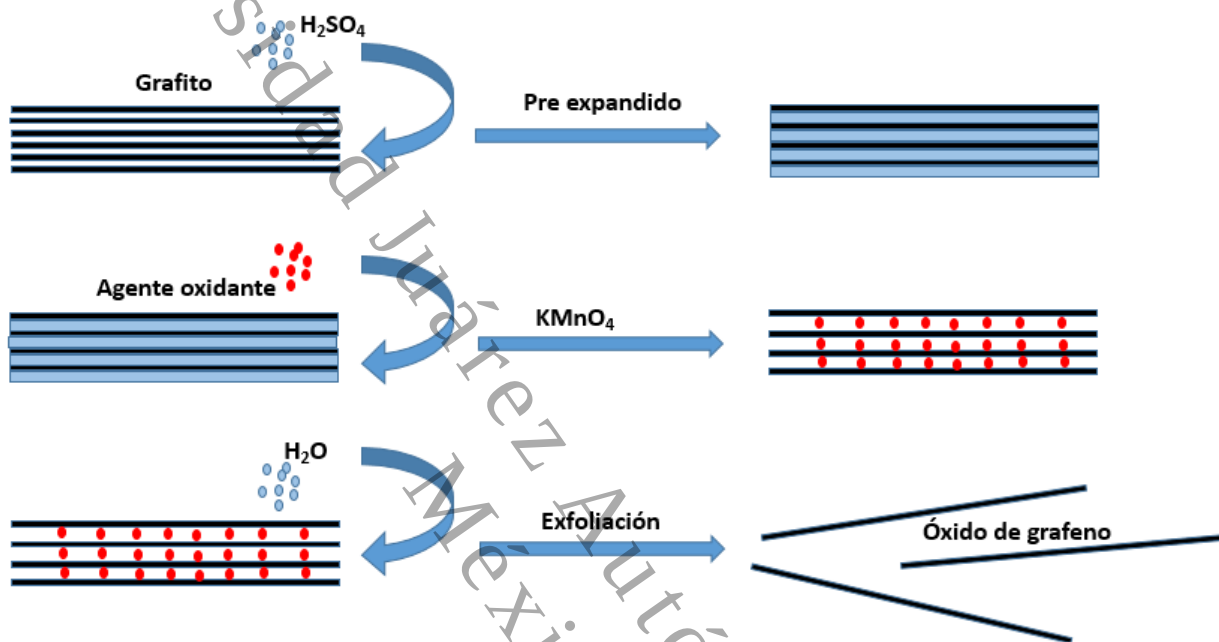
Es un método que consiste en la oxidación del grafito el cual genera cambio en su estructura química, el método resulta ser el más eficiente para la oxidación del grafito. La oxidación de grafito a óxido de grafito se logra tratando el grafito con una mezcla esencialmente libre de agua con ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio, formando óxido de manganeso (VII) (Mn_2O_7), el cual es un agente oxidante selectivo sobre compuestos aromáticos de doble enlace, y tiene importantes implicaciones en la estructura del grafito y en los mecanismos de reacción que ocurren durante la oxidación (Ec. 2). Se han realizado algunas modificaciones al proceso, llamándole Hummers modificados, sin embargo la principal estrategia se mantiene inmutable (Figura 10)(Marines, 2017).



Reacción 1. Formación de óxido de manganeso (VII) a partir de KMnO_4 en presencia de un ácido fuerte. Todo el proceso requiere menos de dos horas para completarse a temperaturas inferiores a 45°C y se puede llevar a cabo de manera segura.

Figura 10

Esquema del mecanismo de formación de GO a partir de grafito



Nota. En la figura se aprecia la obtención de láminas de grafeno a partir del grafito, esto al oxidar el material precursor y posteriormente ser exfoliado para separar las capas.

2.9 Método hidrotérmico

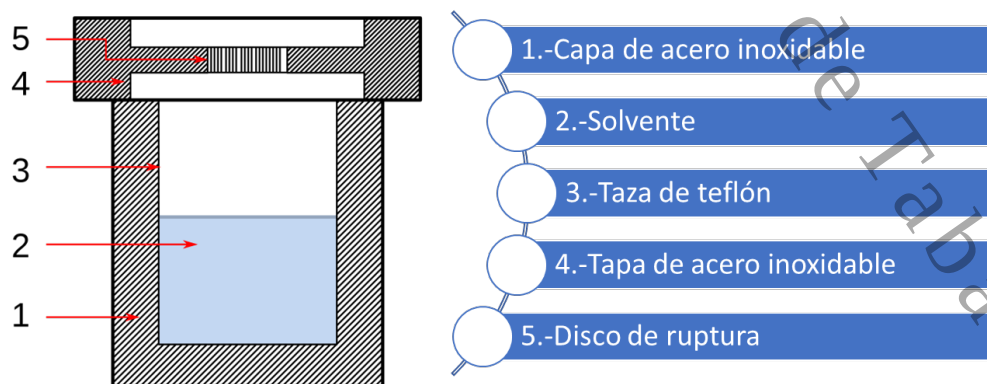
La técnica hidrotérmica está históricamente arraigada en las ciencias geológicas. A mediados del siglo XIX, el término "hidrotérmico" fue utilizado por primera vez por el geólogo británico Sir Roderick Murchison (1792-1871) para describir la formación de minerales por soluciones de agua caliente que se elevan desde el enfriamiento del magma. Desde entonces, se ha realizado un amplio estudio para estudiar la síntesis de nuevos materiales, el desarrollo de nuevos métodos hidrotérmicos y la comprensión del mecanismo de reacción. La principal diferencia entre las reacciones hidrotérmicas y de estado sólido radica en la "reactividad", que se refleja en sus diferentes mecanismos de

reacción. Las reacciones de estado sólido dependen de la difusión de las materias primas en la interfase, mientras que en las reacciones hidrotermales y solvotérmicas los iones y/o moléculas reaccionantes reaccionan en solución. Obviamente, la diferencia de los mecanismos de reacción puede conducir a diferentes estructuras finales de los productos, incluso si se utilizan los mismos reactivos.

Se considera la síntesis hidrotérmica como las reacciones químicas de sustancias en una solución acuosa, sellada y calentada a una temperatura aproximada de 100-1000 °C y presión de 1-100 MPa, este proceso se lleva a cabo en recipientes especialmente sellados. En la síntesis hidrotérmica el agua actúa como catalizador y en ocasiones, como componente de las fases sólidas durante la síntesis a temperatura y presión elevadas. La síntesis hidrotérmica ofrece muchas ventajas, como condiciones operativas relativamente suaves, procedimiento simple en un solo paso, no es perjudicial para el medio ambiente. Además, la síntesis hidrotérmica es económica en términos de instrumentación, energía y precursores de materiales en comparación con otros métodos de síntesis de soluciones, en la Figura 11 se muestra básicamente como se conforma el reactor. Por lo que, esta técnica proporciona las condiciones necesarias de presión y temperatura para lograr una mejor disolución de los componentes en el proceso de síntesis, así como poder hacer reaccionar o disolver compuestos poco solubles (Feng & Li, 2017).

Figura 11

La autoclave utilizada en la síntesis hidrotérmica



Nota. La figura muestra como está compuesto un reactor en la que se lleva a cabo reacciones hidrotérmicas.

2.10 Método de impregnación

El término "impregnación" pertenece al vocabulario tradicional de la química industrial. Se refiere al contacto de una fase sólida y una líquida, y la absorción de esta última por la primera. Es difícil determinar quién introdujo este término en el campo de la preparación de catalizadores, pero un candidato plausible es el industrial inglés Henry Deacon, ex alumno de Michael Faraday, quien inventó un proceso de oxidación de HCl a Cl_2 sobre compuestos de cobre. Solo 33 años después de que Berzelius acuñara el término "catálisis", Deacon expuso con sorprendente claridad el procedimiento y la justificación para el uso y la elección de un soporte.

Como su nombre lo indica, los catalizadores soportados consisten en una fase catalíticamente activa dispersa sobre un soporte. Los requisitos para su preparación son tres en lo que se refiere a la introducción de la fase activa:

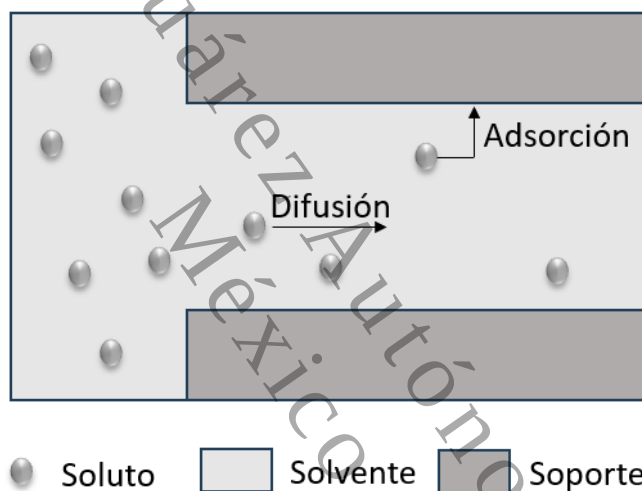
- para lograr la dispersión, el precursor de la fase activa debe distribuirse uniformemente.
- debe limitarse el número de operaciones necesarias para la introducción de precursores.
- debido a que los precursores pueden ser costosos, debe garantizarse su depósito completo.

El primer requisito puede lograrse disolviendo el precursor en un líquido. A continuación, se introduce la solución en los poros del soporte, tras lo cual se elimina el disolvente. El primer paso del procedimiento se denomina impregnación y el último paso, normalmente activado térmicamente, se denomina secado. En conjunto, permiten cumplir los requisitos segundo y tercero, porque el número de operaciones unitarias son sólo dos y la totalidad del soluto permanece en el soporte después de la eliminación del solvente.

Básicamente, su presentación comienza con la más simple (impregnación húmeda/difusional). En la impregnación por difusión, se supone que la distribución del soluto dentro de la porosidad húmeda del gránulo está gobernada por dos fenómenos

(Figura 12): la difusión del soluto en los poros del gránulo, descrito por Fick. y la adsorción del soluto sobre el soporte, que depende de la capacidad de adsorción de la superficie y de la constante de equilibrio de adsorción. La distribución del precursor a lo largo del sedimento depende del equilibrio entre difusión y adsorción: cuando el precursor se adsorbe sobre la superficie del soporte, su concentración en solución disminuye y como consecuencia, también disminuye la difusión. La difusión se puede mejorar imponiendo una alta concentración fuera del gránulo. En todos los casos, la impregnación húmeda en condiciones de difusión está lejos de ser instantánea.

Figura 12
Fenómeno de transporte involucrado en la impregnación húmeda



Nota. La figura muestra la interacción del soluto en el solvente para ser impregnado en el soporte.

El paso posterior a la impregnación es la eliminación del disolvente. Normalmente, el sistema impregnado, esparcido en capas finas, se calienta en un horno hasta el punto de ebullición del solvente a una temperatura más baja para un secado suave, en condiciones estáticas o bajo un flujo de gas. La eliminación de agua de los poros conduce a un aumento de la concentración del precursor hasta la saturación y cristalización, preferentemente sobre semillas resultantes de las interacciones con el soporte, si se quiere obtener una fase dispersa (Krijn P. de Jong, 2018).

2.11 Cromatografía de gases

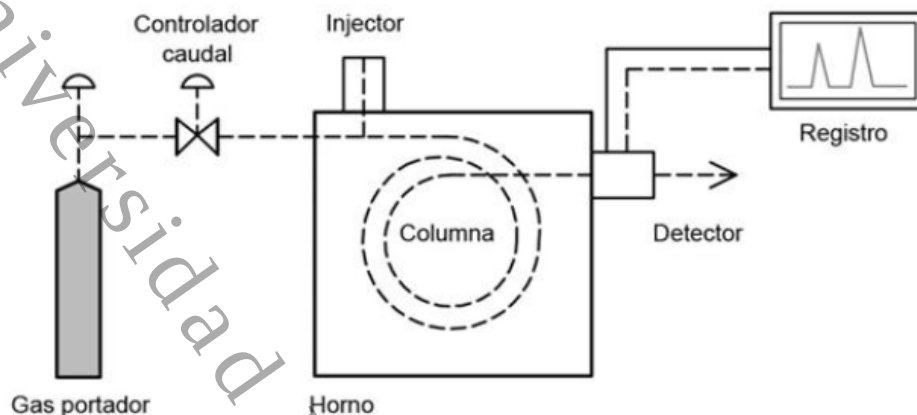
La cromatografía de gases (GC) es una técnica analítica para separar rápidamente mezclas de sustancias volátiles con una corriente de gas inerte que fluye sobre un adsorbente. La técnica fue introducida por James y Martin en 1952 y demostraron las ventajas de este nuevo método en su estudio de la separación de ácidos grasos volátiles. Casi simultáneamente, Janak publicó su artículo sobre la separación de hidrocarburos mediante cromatografía gas-líquido. No se puede dejar de enfatizar la utilidad de la GC como técnica de separación en vista de sus otras ventajas, además de la ya mencionada anteriormente, a saber, la rapidez con la que produce separaciones. La cantidad de muestra utilizada debe ser realmente pequeña. Con la técnica de elución utilizada en cromatografía de gases, la columna está lista para la siguiente muestra tan pronto como la anterior haya pasado. Las columnas normalmente tienen una larga vida útil y no es raro que una columna funcione satisfactoriamente durante uno o dos años. El aparato habitual empleado es esencialmente sencillo y económico, salvo el registrador electrónico necesario para el registro automático de los cromatogramas, que ciertamente es un componente caro.

La cromatografía es una técnica física de separación basada en la distribución diferencial de los componentes de una mezcla entre dos fases, estacionaria y móvil, cuando son arrastrados por la fase móvil que se desplaza en contacto con, y a través de, la fase estacionaria. La combinación de dos efectos, el arrastre de los componentes por la fase móvil y su retención por la fase estacionaria, con transferencia repetitiva de los componentes entre ambas fases, conduce a su separación por migración diferencial de los mismos. La técnica conlleva cierta metodología que se refleja en la definición siguiente, dada por la IUPAC, «La cromatografía es un método de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales es estacionaria mientras que la otra se mueve en una dirección definida».

El gas portador tiene la misión de transportar los componentes de la muestra a lo largo de la columna; se calienta mediante paso por el exterior del portal de inyección antes de llegar a la columna para evitar condensaciones de los componentes en el mismo

(Figura 13). El gas portador se presenta en botellas de gas a una presión de unos 200 Kg/cm² (unidad técnica, equivalente a una atmósfera); el caudal de salida de la botella se controla mediante reguladores de doble paso, que disponen de dos manómetros; el primer manómetro indica la presión en el interior de la botella y el segundo la presión del gas portador que se envía a cabeza de columna; estos reguladores no proporcionan un control de caudal con suficiente precisión. Como se ha indicado, el efecto de la naturaleza del gas sobre la constante de distribución de un soluto en el sistema gas portador /fase estacionaria líquida es despreciable debido a su baja densidad; sin embargo, la naturaleza del gas condiciona el resto de sus propiedades físicas. Genéricamente, la mayor eficacia (menor altura de plato teórico) se obtiene con nitrógeno; el hidrógeno permite usar mayores velocidades de gas portador con mínima pérdida de eficacia. Cuando se usan columnas capilares de pequeño diámetro, 0.1 mm, es necesario usar el gas portador con H₂ que posee menor viscosidad, para minimizar la caída de presión. La selección del gas está normalmente condicionada por el detector empleado. Por ejemplo, se selecciona N₂ para los detectores de ionización de llama y nitrógeno-fósforo; Ar para el de captura electrónica; He para el detector de afinidad electrónica y de espectrometría de masas. El gas portador debe cumplir los requisitos siguientes, 1) gran pureza, 2) ser químicamente inertes respecto a los componentes de la muestra, a los materiales de la columna y del cromatógrafo y 3) no dar respuesta (o mínima) en el detector. Los gases más usados son nitrógeno, helio e hidrógeno (Budhiraja, 2004; Polo Díez, 2002).

Figura 13
Componentes principales de un cromatógrafo de gases



Nota. Este esquema muestra los componentes necesarios en un cromatógrafo de gases, en el cual sucede la separación de componentes en la columna e impulsadas con el gas portador.

Casi todos los primeros cromatógrafos de gases estaban equipados con TCD. Han seguido siendo populares, particularmente para columnas empaquetadas y analitos inorgánicos como H_2O , CO , CO_2 y H_2 . El TCD es un detector diferencial que mide la conductividad térmica del analito en el gas portador, en comparación con la conductividad térmica del gas portador puro. Todos los compuestos tienen una constante de conductividad térmica y cuando la conductividad térmica del compuesto objetivo es mayor que la del gas portador, el pico se detecta como un valor negativo. El TCD puede detectar la mayoría de los compuestos, excepto el gas portador. La mayoría de los detectores utilizados en GC se inventaron para este uso y muchos de ellos se basan en fenómenos de ionización. La principal excepción es el TCD, que ya se utilizaba para medir la conductividad térmica de los gases y, con modificaciones menores, se convirtió en un detector de GC ideal, en la Tabla 2 se muestran los detectores utilizados en los cromatógrafos con los compuestos afines a sus propiedades (Miller, 2009).

Tabla 2
Detectores de cromatógrafo de gases

Detector	Límite de detección (g)	Selectividad
Conductividad térmica (TCD)	10^{-8}	Universal
Ionización de llama (FID)	10^{-11}	Orgánicos
Captura de electrones (ECD)	10^{-13}	Halógeno, grupos nitro
Fotometría de llama (FPD)	10^{-10} 10^{-11}	Azufre, fósforo
Espectrometría de masas (MS)	10^{-12}	Orgánicos, otros
Espectrometría infrarroja (FTIR)	10^{-8}	La mayoría de orgánicos, otros
Fotoionización (PID)	10^{-10}	Orgánicos aromáticos, arsénico, azufre, fosforo.
Conductividad eléctrica Hall (HECD)	10^{-7}	Azufre, nitrógeno, fósforo, halógenos
Nitrógeno fósforo (NPD)	10^{-9}	Azufre, nitrógeno, fósforo, arsénico
Ionización de descarga (DID)	10^{-9}	Universal para líquidos y gases
Densidad de gas (GADE)	10^{-5}	Alto peso molecular
Ionización de helio (HID)	10^{-9}	Universal para los gases
Ultrasonido	10^{-7}	Universal para los gases

Nota. Esta tabla muestra los tipos de detectores, así como los límites de detección y la selectividad en la que pueden ser empleadas para detección de componentes.

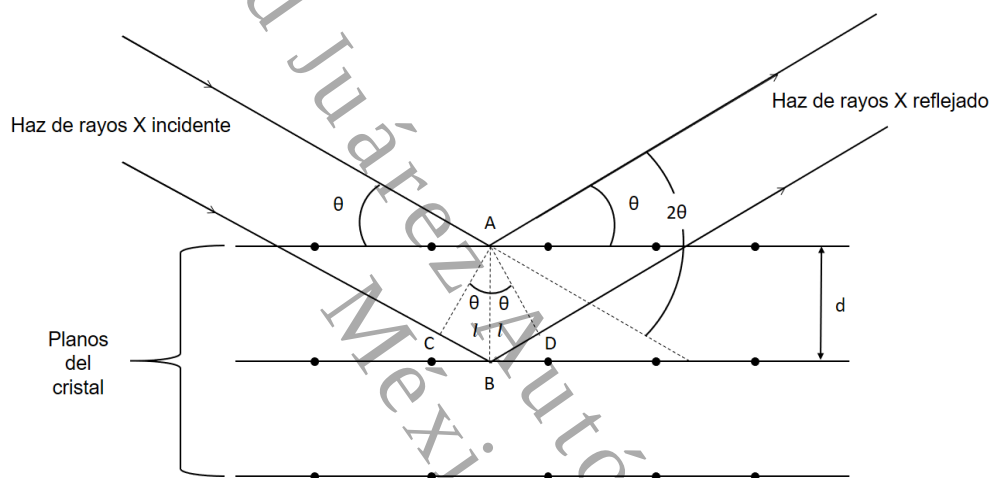
2.12 Difracción de rayos X

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos X. Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea. Los rayos X se dispersan en todas direcciones, La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg (Ec. 3).

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el esfuerzo del haz (Figura 14) (Askeland, 1998).

Figura 14
Difracción de los rayos X por los planos de un cristal



Nota. La imagen muestra como un haz de energía incide sobre un cristal con un ángulo de inclinación y es difractado.

Cuando el filamento del cátodo de cobre se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío debido a la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo aumentando su energía cinética, cuando los electrones golpean al metal blanco (por ejemplo molibdeno) se emiten rayos sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (aproximadamente 98 %) se convierte en calor, por lo que el metal blanco debe refrigerarse externamente (Cullity, 1956).

Se utiliza la fórmula de Scherrer para evaluar tamaño de cristalito (Ec 4).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde D es el tamaño de cristalito en nm, λ es la longitud de onda de la radiación incidente en nm, $k= 0.90$, θ es el ángulo bragg tomado en radianes y β es el FWHM en radianes (Vinila, 2014).

La ecuación general para (Ec. 5) se emplea para determinar los parámetros de red de los materiales.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hk \cos\beta}{ab} \right) \quad (\text{Ec } 5)$$

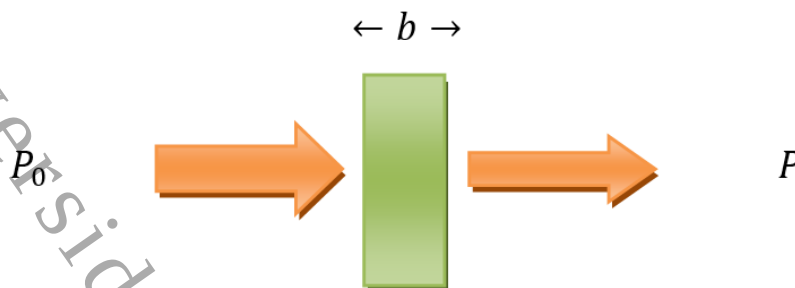
Donde a, b y c son las longitudes de los vectores de la celda, β el ángulo entre los vectores de la celda y h, k, l son los índices de Miller.

2.13 Espectroscopía ultravioleta visible

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbancia, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y una reacción fotoquímica (absorbancia y rotura de enlaces). En general, cuando se miden espectros UV-visible, sólo es deseable que ocurra absorbancia (Tony, 2000). La ley de la absorción, también conocida como ley de Lambert-Beer, o simplemente ley de Beer, da información cuantitativa de cómo es que la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre el rayo en el medio absorbente.

La Figura 15 muestra un diagrama de la atenuación que experimenta un haz paralelo de radiación monocromática cuando pasa por una solución absorbente de espesor b en cm y concentración C en moles por litro. Cuando la luz atraviesa un medio que contiene un analito absorbente, la intensidad de la radiación disminuye como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto mayor sea la trayectoria del rayo en el medio que contiene el analito de una concentración dada, habrá más especies que absorban la radiación y la atenuación será mayor. La transmitancia T de la solución, es la fracción de radiación incidente que transmite la solución, tal como se muestra en la Ec. 6.

Figura 15
Solución absorbente de concentración C



Nota. La figura describe la atenuación de la intensidad de un haz de radiación que pasa a través de un medio.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde T es la transmitancia, P_0 es el haz incidente y P el haz de salida. La absorbancia A de una solución está relacionada con la transmitancia en forma logarítmica (Ec. 7). Obsérvese que el aumento de la absorbancia de una solución se acompaña de una disminución en la transmitancia.

$$A = -\text{Log}T = \text{Log} \frac{P_0}{P} \quad (\text{Ec. 7})$$

De acuerdo con la ley de Beer, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración (C) de las especies absorbentes y con la longitud de la trayectoria de la radiación (b) en el medio absorbente (Ec. 8); y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \text{Log} \frac{P_0}{P} = abC \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde a es la constante de proporcionalidad llamada absorptividad con unidades de volumen*(1/masa)*(1/longitud). Cuando la concentración se expresa en moles por litro y b en cm (Ec. 9), la constante de proporcionalidad se denomina absorptividad molar y se representa con el símbolo ϵ . Por lo tanto,

$$A = \epsilon bC \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde ϵ tiene unidades de litros por mol-centímetro (Skoog, 2005).

Para materiales no homogéneos se tienen pequeños gránulos de un material inmerso en todos los casos por lo que al propagarse la luz por estos materiales se da una redistribución debido a su interacción con los pequeños gránulos, dando origen a lo que

se denomina radiación difusa. La medición experimental de las componentes difusas requiere de espectrofotómetros con una esfera integradora que recoge la radiación y permite la medición tanto de espectros de reflexión transmisión total (R y T respectivamente), como de sus componentes difusas (R_d y T_d) y directas (R_c y T_c). La esfera integradora es una cavidad esférica cuya pared interior ha sido recubierta con un material blanco de poca absorción y alta reflexión difusa de luz, esto es, un material que se asemeje en lo posible a un difusor ideal. Para aplicaciones en el visible e infrarrojo cercano, usualmente se utilizan óxido de magnesio o sulfato de bario como materiales que recubren esa pared interior de la esfera (Vargas, 2011).

A partir de los datos obtenidos se puede realizar el cálculo de la brecha de energía empleando la función Kubelka-Munk (Ec. 10)

$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty}(\text{Sample})}{R_{\infty}(\text{Standard})} \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde $R_{\infty} = \left(\frac{I}{I_0}\right)$ es la reflectancia difusa en una longitud de onda de una muestra opaca con un espesor infinito ($> 2\mu\text{m}$), $0 < R_{\infty} < 1$, α es la absorbancia en cm^{-1} , y S es el factor de dispersión que se supone que es independiente de la longitud de onda para tamaños de grano mayor que la longitud de onda de la luz (Durruthy, 2014). Sin embargo, el empleo de la función de Kubelka-Munk modificada obtenida multiplicando la función por la energía del fotón $h\nu$, resulta ser más conveniente, debido a que involucra el coeficiente n asociado a las transiciones electrónicas del material semiconductor (Ec. 12):

$$(F(R) * h\nu)^{1/n} \quad (\text{Ec. 12})$$

2.14 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier

La región infrarroja del espectro comprende radiación con un número de onda que varía entre 12800 y 10 cm^{-1} o longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones, infrarrojo cercano, medio y lejano.

Al inicio de los años 80 los instrumentos para la región del infrarrojo medio en su mayoría eran del tipo dispersivo y utilizaban redes de difracción, desde entonces se ha producido un cambio drástico en la instrumentación del infrarrojo medio, de modo que la mayoría de los instrumentos nuevos ahora son del tipo transformada de Fourier. La aparición en la última década de espectrómetros de transformada de Fourier relativamente económicos ha aumentado considerablemente el número y el tipo de aplicaciones de la radiación infrarroja media. La razón de este aumento es que los instrumentos interferométricos mejoran la magnitud de la relación señal-ruido y los límites de detección en comparación con los instrumentos dispersivos.

La radiación infrarroja no tiene suficiente energía para producir el tipo de transiciones electrónicas que se encuentran en la radiación ultravioleta y visible; por esa razón, la absorción de la radiación infrarroja se limita en gran medida a las especies moleculares para las que existen pequeñas diferencias de energía entre los diversos estados de vibración y rotación. Una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira esto para absorber la radiación infrarroja. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alterno de radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de algunos de sus movimientos.

Los niveles de energía vibratoria también están cuantificados y, en la mayoría de las moléculas, las diferencias de energía entre los estados cuantificados se encuentran en la región del infrarrojo medio. En general, el espectro infrarrojo de un gas consiste en una serie de líneas estrechamente espaciadas debido a la existencia de varios estados de energía de rotación para cada estado de vibración. En cambio, en sólidos y líquidos la rotación está restringida; en este tipo de muestras, las líneas vibracional-rotacionales discretas desaparecen y solo quedan bandas vibracionales ligeramente ensanchadas.

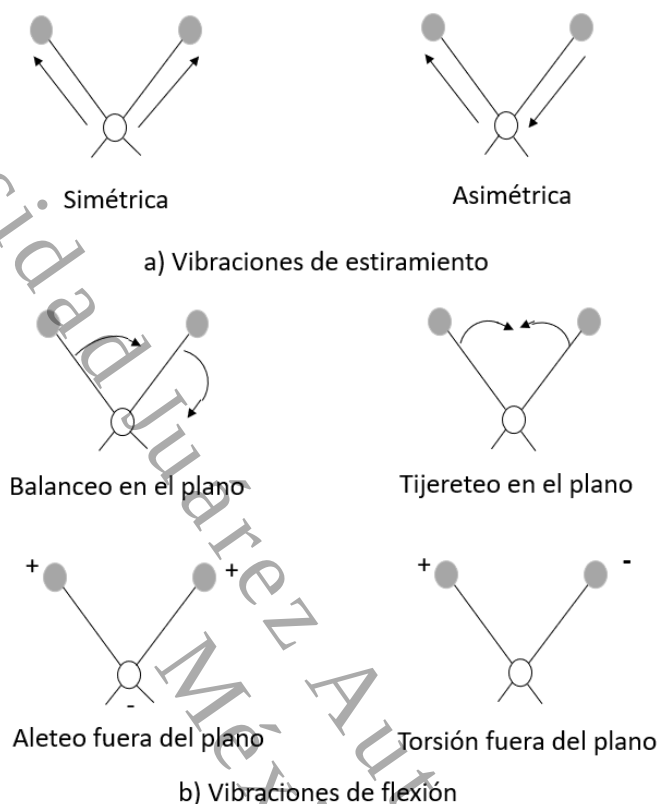
Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan continuamente como resultado de una multitud de diferentes tipos de vibraciones alrededor de los enlaces en la molécula, en los que se distinguen dos categorías básicas de vibraciones: estiramiento y deflexión. En una vibración de estiramiento hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos eslabones y son de cuatro tipos: tirón, roca, aleteo y torsión. Los diferentes tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Figura 16 (Skoog et al., 2009).

La longitud de onda a la cual la energía se absorbe depende de:

- 1.- La identidad de los átomos en la molécula
- 2.- La estructura molecular
- 3.- El enlace de los átomos

Normalmente los espectros se presentan como un gráfico en % de T frente al número de ondas cm^{-1} . Los espectros tienen una escala de longitud de onda en micras (μm), además de una escala en cm^{-1} y dependiendo del instrumento utilizado, el eje y será % T o A, y el eje x será cm^{-1} o μm y en la literatura se pueden encontrar de las cuatro posibles combinaciones. Una de las ventajas del análisis es que nos permite realizar mediciones a muestras con pequeñas cantidades que van desde μm a mg y permiten analizar cualitativamente sólidos, líquidos y gases. Los compuestos difieren del espectro infrarrojo, cada banda emparejada a la posición del pico (número de ondas), intensidad y ancho de banda, por lo que los espectros infrarrojos se utilizan para identificar componentes de muestras comparando los espectros de una sustancia desconocida con una colección de espectros (Rubinson & rubison Judith, 2001).

Figura 16
Tipos de vibraciones moleculares



Nota. Note que + indica un movimiento desde el plano de la página hacia el lector y – indica un movimiento desde el plano de la página alejándose del lector.

2.15 Fisorción de nitrógeno

El término “adsorción física” o “fisorción” se refiere al fenómeno de las moléculas de gas que se adhieren a una superficie a una presión menor que la presión de vapor. Las atracciones entre las moléculas que se adsorben y la superficie son relativamente débiles y definitivamente no son covalentes ni iónicas. En la mayoría de los experimentos de adsorción, la temperatura a la que se realizan las mediciones es inferior al punto triple del gas que se utiliza, pero superior a su punto de congelación. Siendo este el caso, normalmente se esperaría que las características del adsorbato se asemejen a la fase líquida en lugar de la fase sólida del adsorbente. Esta es la suposición normal utilizada para la mayoría de las teorías de adsorción. La medida

principal realizada como experimento de adsorción es la medida de la isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción es la medida de la cantidad adsorbida frente a la presión de adsorción a temperatura constante. La adsorción, conocida como fisisorción, proporciona en el adsorbente una atracción general para la cual ningún sitio en particular tiene una atracción lo suficientemente fuerte como para localizar el adsorbato, dentro de los limitados adsorbentes el más utilizado en la práctica es el nitrógeno, entonces dicho proceso se le conoce como adsorción de nitrógeno (Condon, 2006).

La adsorción se produce por las fuerzas que actúan entre el sólido y las moléculas del gas. Estas fuerzas son de dos tipos principales, física y química, y dan lugar a la adsorción física (o "van der Waals") y la quimisorción, respectivamente. mientras tanto, es conveniente señalar que son de la misma naturaleza que las fuerzas de van der Waals que provocan la condensación de un vapor al estado líquido. La cantidad de gas absorbida por una muestra de sólido es proporcional a la masa m de la muestra y depende también de la temperatura T , la presión p del vapor y la naturaleza tanto del sólido como del gas. Existen cientos de isotermas de adsorción; sin embargo, la mayoría de las isotermas que resultan de la adsorción física pueden agruparse convenientemente en cinco clases: los cinco tipos I a V de la clasificación propuesta originalmente por Brunauer, Deming, Deming y Teller, a veces denominados Brunauer, Emmett and Teller (BET) (Gregg & Sing, 1982). Las isotermas de adsorción nos ayudan a obtener información sobre la morfología, área superficial y la topología de la estructura porosa.

1.- Las isotermas tipo I son características de los sólidos microporosos. Debido a las dimensiones tan pequeñas de los poros que conforman a estos materiales, los potenciales de interacción adsorbente-adsorbato son fuertes, de tal forma que a bajas presiones prácticamente todos los poros que conforman al adsorbente se encuentran llenos de condensado capilar. Generalmente el incremento de la presión no causa un aumento apreciable en la cantidad adsorbida.

2.- Las isothermas reversibles del tipo II se asocian con materiales cuyos poros son más anchos que profundos, por lo cual se consideran "no porosos" o macroporosos; la principal característica es la formación de lo que se denomina monocapa en este tipo de isothermas, asociado con el recubrimiento completo de una sola capa sobre toda la superficie del adsorbente con el adsorbato; además se da la formación de lo que se denomina multicapa provocada por el incremento de la presión de vapor. El punto B que se muestra en la Figura 17 a) se denomina rodilla y este se admite frecuentemente y señala el momento aproximado cuando se recubre por completo la monocapa y empieza la multicapa

3.- En las isothermas tipo III la característica más relevante es que tiene una energía baja de adsorción y las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles.

4.- Las isothermas tipo IV, están asociadas con materiales mesoporosos y su característica más importante es la alta energía de adsorción y presenta un ciclo de histéresis el cual se asocia con los fenómenos irreversibles de condensación y evaporación capilar dentro de los poros del adsorbente. La parte inicial de este tipo de isothermas se asemeja la isoterma tipo II atribuido a la adsorción en monocapa-multicapa.

5.- La isoterma tipo V se parece al tipo III, es poco frecuente y la interacción adsorbente/adsorbato es débil con baja energía de absorción.

6.- En las isothermas tipo VI, aparecen escalones causados por sistemas de adsorción constituidos por superficies energéticamente homogéneas y adsorbibles del tipo gas noble, es atribuida a varias posibilidades, siendo la más probable si la temperatura está por debajo del punto triple de adsorción, así como que el adsorbato se semeje a un sólido que forme una capa estructurada con un incremento epitaxial. La adsorción escalonada sobre una superficie uniforme no porosa permite ver la formación secuencial de la monocapa y las multicapas posteriores debido a dos o más energías distintas de absorción.

Las isothermas IV y V son las únicas isothermas que cuentan con ciclo de histéresis los cuales están delimitados por dos tipos de curvas, la curva limite ascendente y la curva limite descendente. Estos ciclos han sido catalogados y a partir de sus características

de la curva de adsorción y desorción se puede tener una idea cualitativa general sobre la geometría de los poros que conforman el material poroso. La IUPAC clasifica cuatro tipos de ciclos de histéresis (Figura 17 b) como el carácter de inclinación de dichas curvas y se intenta asociar algunos mecanismos de llenado y vaciado de poros con ciertas geometrías específicas.

El ciclo de histéresis H1 se asocia a sólidos formados por glóbulos aglomerados con ramas de adsorción y desorción casi verticales y paralelas. Corresponden a poros uniformes regulares sin canales de interconexión.

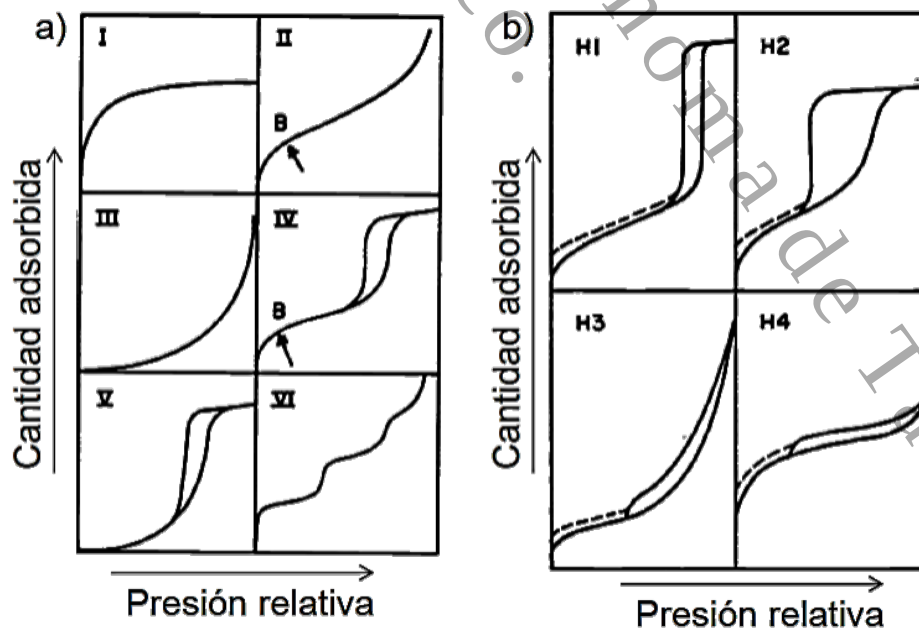
El ciclo de histéresis H2 se asocia a poros con forma de tintero y se presenta el bloqueo de poros con ramas de adsorción inclinada y rama de desorción casi vertical.

El ciclo de histéresis H3 se asocia al tipo de sólidos constituidos por partículas en forma de placas, dando origen a los poros entre placas paralelas y se caracterizan por tener ramas inclinadas de adsorción y desorción.

El ciclo de histéresis H4 se caracteriza por una isoterma subyacente de tipo I con amplio rango para el bucle de histéresis cuyas partículas presentan microporos.

Figura 17

Tipos de isothermas de adsorción y b) Tipos de bucles de histéresis



Nota. La figura muestra los distintos tipos de isothermas y bucles de histéresis clasificados por la IUPAC.

El método BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción presentado hace más de sesenta años por Langmuir, en el que la superficie del sólido se consideraba como una matriz de sitios de adsorción. Se postuló un estado de equilibrio dinámico en el que la velocidad a la que llegan las moléculas de la fase gaseosa y se condensan en los sitios vacíos es igual a la velocidad a la que se evaporan las moléculas de los sitios ocupados (Hernandez & Cedeño, 2014).

2.15 Microscopía Raman

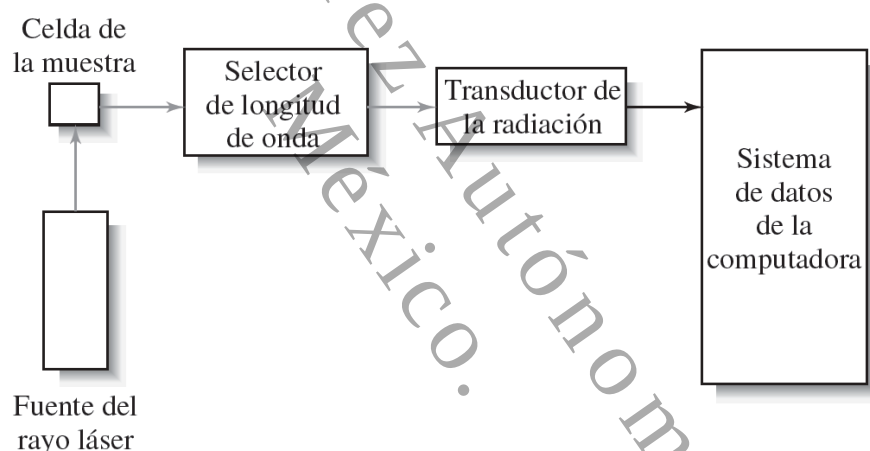
En 1928, el físico hindú C. V. Raman descubrió que la longitud de onda visible de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas causantes de la dispersión. Raman fue galardonado con el Premio Nobel de Física en 1931 por su descubrimiento y por el estudio sistemático de este fenómeno.

Cuando la radiación pasa a través de un medio transparente, las especies presentes dispersan una fracción del haz en todas las direcciones. La dispersión Raman resulta del mismo tipo de cambios vibratorios cuantizados que están asociados con la absorción infrarroja, se basa en el fenómeno de dispersión inelástica. Por lo tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y dispersada corresponde a las longitudes de onda en la región del infrarrojo medio. De hecho, para una especie determinada, el espectro de difusión Raman y el espectro de absorción infrarrojo suelen estar cerca uno del otro. Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente de rayos láser monocromáticos visibles o infrarrojos. Durante el proceso, el espectro de radiación dispersado en un cierto ángulo, casi siempre 90° , se registra con la ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de excitación se eliminan de una banda de absorción del analito. Las intensidades de las líneas Raman son, como máximo, el 0,001% de la intensidad de la fuente. Debido a esto, puede parecer más difícil detectar y medir las bandas Raman que las bandas vibratorias en el infrarrojo. Sin embargo, la

radiación Raman dispersada se encuentra en las regiones visible e infrarroja cercana, para las cuales ya existen detectores altamente sensibles.

Los instrumentos para la espectroscopia Raman constan de una fuente laser, un sistema para iluminar la muestra y un espectrómetro apropiado (Figura 18), La radiación de rayo láser se dirige hacia la celda de la muestra. La difusión Raman se mide por lo regular en ángulos rectos para evitar ver la fuente de radiación. Un selector de longitud de onda aísla la región del espectro deseada. El transductor convierte la señal Raman en una señal eléctrica proporcional que es procesada mediante el sistema de datos de la computadora.

Figura 18
Diagrama de bloques de un espectrómetro Raman



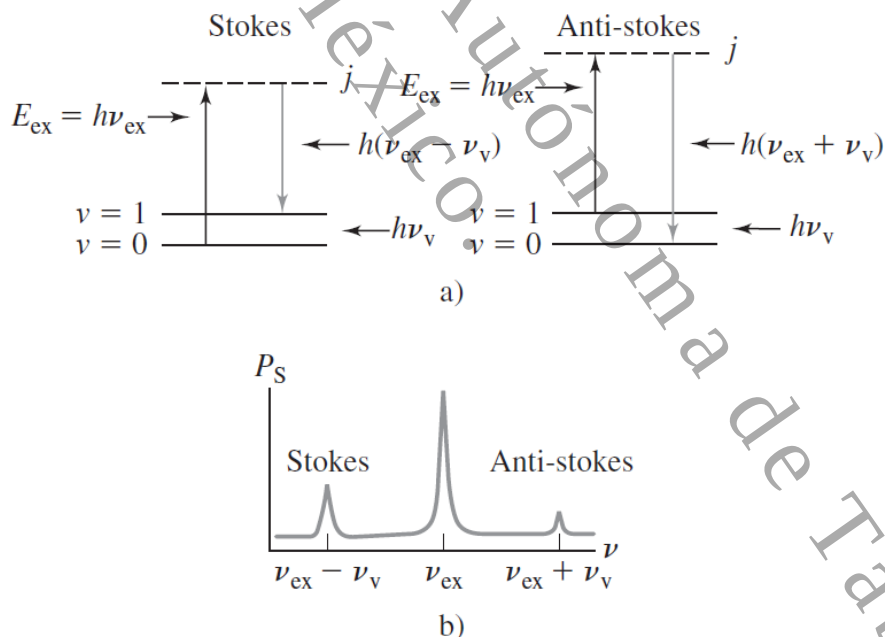
Nota. La figura muestra los elementos principales del equipo Raman, así como la secuencia en la que están conformados.

El origen de los espectros Raman se describen en la Figura 19, la muestra es irradiada con un haz monocromático de energía $h\nu_{\text{ex}}$. Como la longitud de onda de la excitación está lejos de una banda de absorción, se puede considerar que la excitación afecta un estado virtual del nivel energético j , indicado mediante la línea discontinua de Figura 19a. Una molécula en el nivel vibracional fundamental ($v = 0$) puede absorber un fotón de energía $h\nu_{\text{ex}}$ y volver a emitir un fotón de energía $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_v)$, como se muestra a la izquierda en la Figura 19a. Cuando la radiación difundida es de frecuencia más baja

que la radiación de excitación se denomina difusión de Stokes, esto es si el fotón sale con menor energía de la que tenía. Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado ($v=1$) pueden difundir también radiación de manera inelástica y producir una señal Raman de energía $h(\nu_{\text{ex}} + \nu_v)$. La radiación difundida de una frecuencia más alta que la radiación de la fuente se llama difusión anti-Stokes.

Asimismo, la dispersión elástica también se presenta con emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación, $h\nu_{\text{ex}}$. La radiación difundida de la misma frecuencia que la fuente recibe el nombre de difusión de Rayleigh. Observe que los desplazamientos de la frecuencia de la radiación difundida en forma inelástica $(\nu_{\text{ex}} + \nu_v) - \nu_{\text{ex}} = \nu_v$ y $(\nu_{\text{ex}} - \nu_v) - \nu_{\text{ex}} = -\nu_v$ corresponden a la frecuencia de vibración, ν_v . El espectro Raman simplificado que corresponde a las transiciones mostradas se proporciona en la Figura 19b (Skoog et al., 2009).

Figura 19
Origen de los espectros Raman



Nota. Las intensidades de los picos Stokes y anti-Stokes dan información cuantitativa, y la posición de los picos proporciona datos cualitativos respecto a la molécula de la muestra.

2.17 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es uno de los métodos instrumentales más utilizados para el examen y análisis de la caracterización de imágenes de micro y nanopartículas de sólidos, a diferencia de la microscopía óptica utiliza un haz de electrones que sustituye el haz de luz como fuente de iluminación. La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis que interactúa con la muestra cuando un haz fino de electrones incidente se lleva a un foco que normalmente varía en tamaño desde una fracción de un centímetro de diámetro hasta un punto que puede ser más pequeño en un factor de muchos miles de veces con voltajes de aceleración desde 0.1 kV hasta 30 kV. Generalmente, como fuente para la generación de electrones se utilizan lámparas de filamento de tungsteno, los cuales emiten electrones termoiónicos desde un filamento calentado o por otro lado una pistola de emisión de campo. La pistola de emisión de campo requiere condiciones de vacío ultra alto (100 a 10 Torr) para mantener la punta libre de contaminantes y óxido, ya que, en cierto modo, se da un fenómeno de descarga en el vacío y para mantener una descarga estable se requiere de estas condiciones de presión.

La aceleración del haz de electrones se produce a través del sistema de alto voltaje (20 kV) y este haz de electrones se estrecha después de pasar a través de las aberturas y lentes electromagnéticas. Luego, el haz escanea la superficie de la muestra con la ayuda de bobinas de escaneo. Las imágenes se generan después de la producción de señales de tipo SEM del área de interacción del haz y la muestra. Los electrones retrodispersados y secundarios que se emiten desde la muestra por encima del nivel de vacío son recogidos por un detector. Por otro parte, la fuente de electrones FE de emisión fría funciona a temperatura ambiente generándose un intenso campo eléctrico al final del cátodo afilado para emitir electrones mediante un efecto túnel (Hernandez & Cedeño, 2014; D. C. Joy, 2019).

En la fuente de electrones FE, los electrones son extraídos por el intenso campo eléctrico y proporcionan un brillo aproximadamente mil veces mayor que el filamento W. Con este alto brillo, la resolución del SEM alcanza el límite de difracción

determinado por la longitud de onda de los electrones. El alto brillo y la pequeña dispersión de energía de la fuente de electrones FE mejoran enormemente la resolución del SEM, es por ello que las aplicaciones prácticas de la fuente de electrones FE ha tenido lugar en la obtención de imágenes con mayor aumento lo que refleja la diferencia de la resolución con respecto al SEM ya que la ampliación del SEM había sido de unas 20.000 veces hasta que se introdujo el FE-SEM. Este surgió por primera vez en el año 1972 por Hitachi Ltd con la orientación técnica del Dr. A.V. Crewe (Sato et al., 2019).

2.18 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

Los espectrómetros dispersivos de energía funcionan sin monocromador que disperse los rayos X secundarios. En lugar de esto, la fluorescencia de la muestra incide en el mismo transductor. El transductor y la electrónica asociada producen un espectro de rayos X de intensidad versus energía de los rayos X (longitud de onda), siempre que cada vez sólo reaccione un fotón con el transductor. La forma en que funciona el análisis EDX es mediante el uso de dos pares de bobinas electromagnéticas, el haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido XY que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La interacción del haz incidente con la muestra genera diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger y emisión de rayos X característicos) que son recogidas por distintos detectores. Al entrar en el detector, los rayos X generan una pequeña corriente, que luego se convierte en un pulso de voltaje. El pulso de voltaje depende de la energía de los rayos X que al trazar los datos del pulso de voltaje en histogramas se obtiene el espectro de energía de rayos X a través del cual se puede realizar el análisis elemental, esto permite la caracterización morfológica y de composición superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Su principio básico del EDX es la generación de rayos X a partir de una muestra a través de un haz de electrones. Los rayos X se generan según las características y naturaleza de los elementos presentes en la muestra. Por tanto, esta técnica también se puede utilizar para medir la energía de los rayos X emitidos. Este método proporciona resultados precisos no sólo para la detección de elementos, sino también

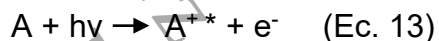
para determinar su concentración después de mantener las condiciones instrumentales ideales. esto sucede cuando electrones de niveles internos son expulsados por colisiones con los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, cuyas energías o correspondientemente longitudes de onda están relacionadas con la composición elemental del espécimen, permitiendo realizar una identificación de elementos (Hernandez & Cedeño, 2014; Raval et al., 2019; Robinson & rubison Judith, 2001)

2.19 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Esta técnica se basa en la irradiación de la superficie de la muestra con radiación X monocromática y toma como nombre espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). También se le denomina espectroscopia de electrones para el análisis químico, XPS (ESCA), este involucra el análisis con gran resolución de la energía cinética de los electrones liberados (fotoelectrones) de una sustancia. Dicha sustancia, que puede existir en la forma de un sólido o un líquido

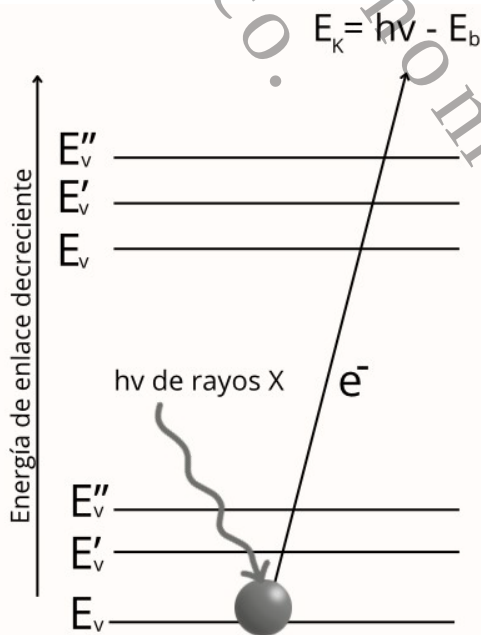
La técnica de XPS se encuentra fundamentada en el efecto fotoeléctrico descubierto por Hertz en 1887, posteriormente explicado por Einstein y finalmente aplicado por el físico sueco K. Siegbahn en los años 60, quien recibió el Premio Nobel en Física en 1981 por su trabajo. Siegbahn decidió llamar a esta técnica espectroscopia de electrones para análisis químico ESCA porque, en comparación con los otros dos tipos de espectroscopias de electrones, proporciona información no solo relacionada con la composición de las primeras capas atómicas de la muestra de manera cuantitativa, sino también de la estructura y el estado de oxidación de los compuestos que están siendo estudiados. Cabe mencionar que estos fotoelectrones no pueden Viajar lejos a través del solido por lo que, y pese a que se producen fotoelectrones en las regiones donde el haz de rayos X logra penetrar ($\approx 1 \mu\text{m}$), únicamente aquellos que se encuentran a unos cuantos nanómetros de la superficie, menos de 8 a 10 nm, podrán escapar del sólido trayendo con ellos la información asociada al átomo y/o al orbital a nivel de núcleo de donde estos fueron extraídos, trayendo consigo una energía cinética intrínseca.

Einstein mostró en 1905 que, y como resultado de su interacción con el haz electromagnético, una parte de la energía absorbida por un electrón será en parte cedida en forma de energía cinética, a condición de que la energía E absorbida sea superior una barrera que corresponde a la energía necesaria para que el electrón pueda escaparse del sólido. La energía mínima requerida para lograr lo anterior se conoce como función de trabajo (Hernandez & Cedeño, 2014). En la Figura 20 se representa de forma esquemática el proceso físico de la ESCA. Las tres líneas más bajas designadas por E_v , E_v' y E_v'' representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia. Como se muestra en la figura, uno de los fotones de un haz monocromático de rayos X de energía conocida $h\nu$ desplaza a un electrón e^- de un orbital K de energía E_b . El proceso se puede representar mediante la ecuación 13:



donde A puede ser un átomo, una molécula o un ion y A^{++} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva mayor que la de A .

Figura 20
Esquema del proceso ESCA.



Nota. El haz incidente está constituido por rayos X monoenergéticos (el haz emitido se compone de electrones).

La energía cinética del electrón emitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón E_b se puede calcular mediante la ecuación 14.

$$E_b = h\nu - E_k - W \quad (\text{Ec. 14})$$

En esta ecuación, w es la función trabajo del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. Existen varios métodos para determinar el valor de w . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital que lo expulsa (Skoog et al., 2009).

JUSTIFICACIÓN

Esta tesis propone investigar y analizar las propiedades de los catalizadores al crear compósitos con WO_3 , grafeno y un metal de transición para mejorar sus propiedades, utilizando como base el semiconductor WO_3 el cual tiene una respuesta a la luz visible debido a una energía estrecha (2.6 eV) y estabilidad química en un amplio rango de pH (Tian et al., 2012). Actualmente se emplea para la degradación de una amplia gama de contaminantes orgánicos, debido a la posición del borde de la banda de valencia, que es más positiva que el potencial de oxidación del $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ y, por lo tanto, favorable para la fotooxidación (Adhikari et al., 2018). Los métodos de obtención del WO_3 son el sol gel (Luxmi & Kumar, 2019), precipitación (Deepa & Rajendran, 2018) y el hidrotérmico, esta última se caracteriza por lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así disolver o hacer reaccionar especies poco solubles en condiciones habituales (Feng & Li, 2017).

Como se sabe, el grafeno es utilizado hoy en día en distintas aplicaciones, como soporte de catalizadores con fuerte adhesión a estructuras, presentan área de superficie elevada, excelente estabilidad química y ambiental. Dentro de sus ventajas se encuentra la conducción eléctrica que cambia según el orden de los átomos (Askari et al., 2017). Actualmente el acople del grafeno con el óxido de tungsteno es aplicado para la degradación de colorantes en agua (Hossain et al., 2019), detección de fármacos (Ansari et al., 2019a) y en la producción de H_2 (Tahir et al., 2018). Existen distintos enfoques para reducir la recombinación mediante el tratamiento de los sitios activos donde esto ocurre, esto tiene que ver con la estructuración del material,

modificando la superficie con un metal de transición (Cheng et al., 2007), como el cobre para formar Cu_2O , este actúa en la superficie fotocatalítica como sitios de captura de electrones, evitando su recombinación con huecos y contribuye en ampliar el rango de absorción. Estos sitios metálicos también son importantes debido a su afinidad por el hidrógeno que favorece su reducción en la superficie del fotocatalizador (Ma et al., 2018).

La relevancia de esta investigación radica en la construcción e implementación de un concentrador solar donde, toda la radiación solar disponible en el plano de apertura se refleja y se concentra en el tubo absorbente que se encuentra en el foco geométrico de la parábola (Tanveer & Tezcanli, 2013). Su eficiencia se debe a la alta capacidad de absorción de la radiación solar ya que cuenta con una superficie de aluminio el cual es un metal altamente reflectante (Rubio et al., 2004). Es así como se dará parte a la fotosensibilización por parte de una molécula excitada foto-químicamente para formar especies reactivas, esto al tener el catalizador en suspensión, dando lugar a la fotocátalisis y dichos catalizadores deben absorber por arriba de 290 nm para que sean de interés ambiental en la producción de hidrógeno, esto será posible debido a la generación de sub niveles energéticos que permitan disminuir las recombinaciones de cargas en la reacción de la división de la molécula del agua y tener un desempeño optimo en la producción del hidrógeno, lo cual permitirá obtener energía por una vía verde. La generación de hidrógeno verde juega un papel importante para la transición energética que enfrentamos hoy en día hacia un modelo energético sostenible (Peñuela-MesaG, 2016; Thirunavukkarasu & Cheralathan, 2020).

PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿Cómo influye la incorporación de grafeno y ion Cu^{+1} en las propiedades fisicoquímicas del WO_3 y en su desempeño fotocatalítico para producción de hidrógeno, en términos de absorción en la región visible, aumento del área superficial, reducción de la recombinación de cargas y eficiencia en las reacciones de óxido-reducción?

HIPOTESIS

La creación de compósitos WO_3 -grafeno modificados superficialmente con un metal de transición mejorarán las propiedades fisicoquímicas del WO_3 por sí solas, generando sub niveles energéticos que permitan una eficiente separación de cargas en la fotocátalisis para la producción de hidrógeno en la división de la molécula del agua, empleando el amplio espectro de la luz solar.

CAPÍTULO III. OBJETIVOS

3. Objetivo general

Evaluar la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de la descomposición de agua empleando compósitos de WO_3 -grafeno modificados superficialmente con un metal de transición.

3.1 Objetivos particulares

- 1.- Estudiar el efecto del pH en la síntesis del óxido de grafeno reducido por el método Hummers.
- 2.- Analizar el efecto de la modificación de los materiales WO_3 con grafeno por el método hidrotérmico, así como la incorporación del ion Cu^{+1} .
- 3.- Analizar las características fisicoquímicas de los materiales sintetizados; propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y área superficial específica.
- 4.- Determinar las variables de operación; potencia máxima, temperatura e irradiancia promedio en el concentrador solar.
- 5.- Evaluar los materiales WO_3 , rGO- WO_3 y Cu/rGO- WO_3 en el reactor fotocatalítico basado en un concentrador solar para la producción de hidrógeno por fotodescomposición del agua.

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el desarrollo experimental de forma detallada como procedimientos, parámetros y tratamientos respecto al proceso de síntesis de los óxidos por la vía hidrotérmica para el WO_3 y el método Hummers para el rGO, técnicas de acoplamiento de los compósitos, así como también se describen los detalles para la evaluación fotocatalítica de las muestras en la producción del hidrógeno.

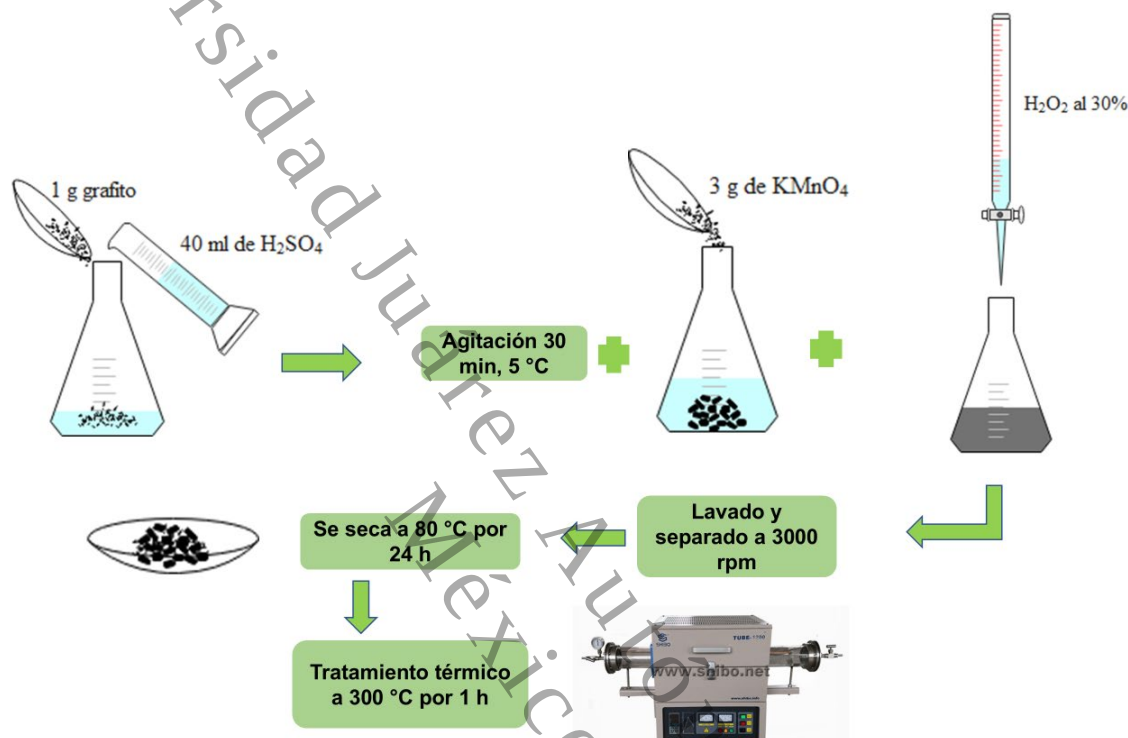
Los materiales empleados para la síntesis de del óxido de grafeno reducido y WO_3 y la impregnación del Cu^{+1} fueron: Grafito (Sigma Aldrich 99%), Ácido sulfúrico H_2SO_4 (Aldrich 99%), Nitrato de sodio (NaNO_3 Sigma Aldrich 99%), permanganato de potasio (KMnO_4 Sigma Aldrich 99%), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 Sigma Aldrich 35%) y ácido clorhídrico (HCl Aldrich 37%), tungstato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich), cloruro de sodio (NaCl Sigma Aldrich) y nitrato tri-hidratado de cobre (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

4.1 Síntesis del rGO por el método de Hummers

Se utilizó la técnica de Hummers para la obtención del óxido de grafeno (GO). Los reactivos fueron: grafito, nitrato de sodio (NaNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), permanganato de potasio (KMnO_4), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y ácido clorhídrico (HCl). Se agregó grafito y NaNO_3 en una relación en masa 2:1 (4 y 2 g) en 80 mL H_2SO_4 18.75 M por 30 min manteniéndose a 5 °C en baño frío y se añadió 12 g KMnO_4 . Posteriormente, se agregaron con precaución 160 mL H_2O por goteo, de igual forma se agregó H_2O_2 al 30 % por goteo (40 mL) (se observa un cambio de color al amarillo). La mezcla se diluyó con abundante agua, dejando reposar por un día la mezcla para un posterior lavado con una solución de HCl al 10% v/v en una centrifuga a 3000 rpm por 10 min hasta alcanzar un pH 3 y secado a 80°C por 24 h, finalmente se llevó a tratamiento térmico el polvo resultante del GO a 300°C para una reducción del material y poder obtener el grafeno en una atmosfera de aire (Figura 21) (Prabhu et al., 2017). Cabe mencionar que se realizó la síntesis del GO y del rGO a pH 3 y 7 (Para la

obtención del grafeno en pH 3 se realizaron 8 lavados y para alcanzar el pH de 7 fueron 16 lavados) con la finalidad de analizar el efecto del pH en la obtención de un material el cual tuviera una mayor separación entre capa y capa de grafeno.

Figura 21
Diagrama de síntesis del grafeno



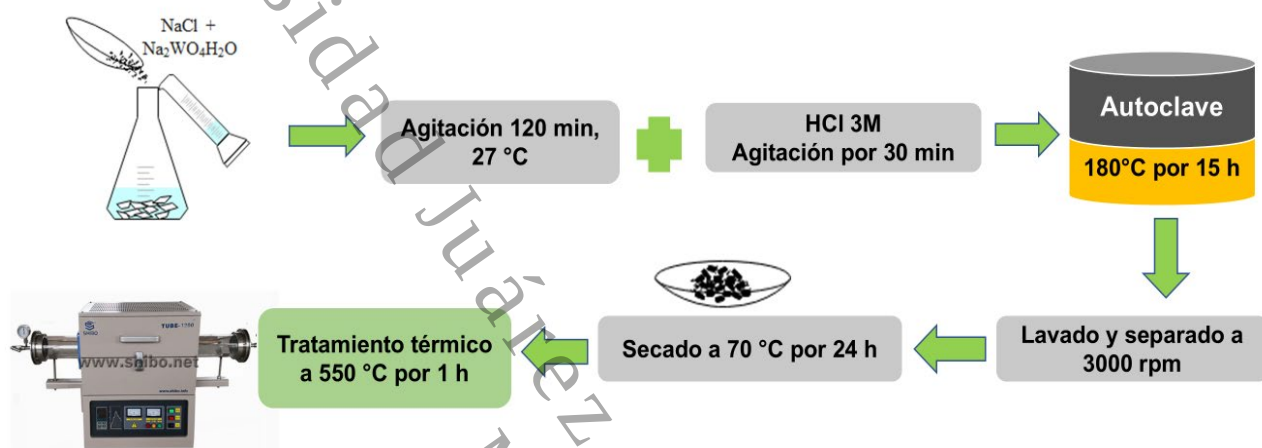
Nota. La figura muestra el proceso de síntesis del grafeno a partir del grafito, sometidos a diferentes reacciones y tratamientos.

4.2 Síntesis del WO_3 por método hidrotérmico.

Se realizó la síntesis por el método hidrotérmico del WO_3 . Como agente precursor se utilizó el tungstato de sodio ($\text{Na}_2\text{WO}_4\text{H}_2\text{O}$). Se agregó 1.2 g de tungstato en 30 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado, posteriormente en agitación se agregó cloruro de sodio (NaCl) en relación 5:1 en masa. Se llevó la solución a un pH de 1 con ácido clorhídrico (HCl) para obtener la fase monoclinica, se agitó por 1 h y se agregó a la autoclave, llevándose a una temperatura de 180 ° C por 15 h en una parrilla de calentamiento. Finalmente se realizaron lavados con agua y etanol por 8 min en una centrifuga y 5 repeticiones, para luego ser secados a 80°C en un horno por 24 h. Para

las muestras en fase monoclinica se sometió a tratamiento por 4 horas a 550 °C (Figura 22).

Figura 22
Síntesis hidrotérmica del WO₃



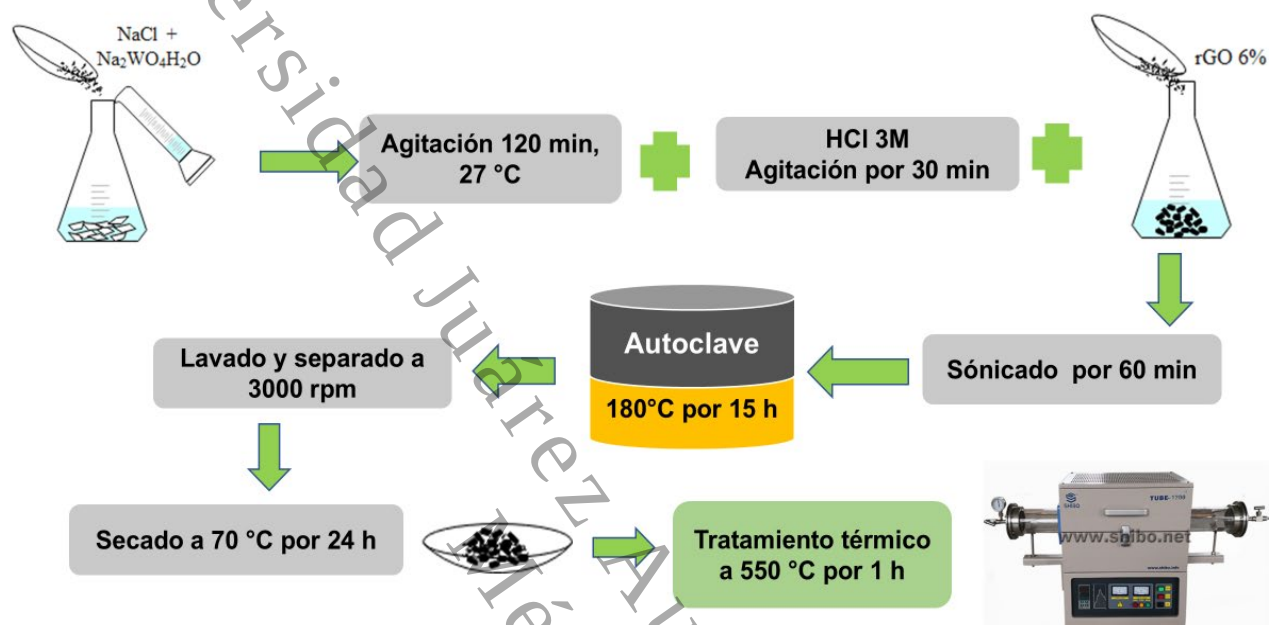
Nota. La figura muestra el proceso de síntesis del WO₃ sometidos a diferentes reacciones y tratamientos.

4.3 Acoplamiento del rGO-WO₃ por método hidrotérmico

Se sintetizó el WO₃ por el método hidrotérmico acoplado con el óxido de grafeno reducido (previamente sintetizado por el método Hummers) el cual consistió obtener la fase monoclinica del WO₃. Como agente precursor se utilizó el tungstato de sodio (Na₂WO₄H₂O). Se agregó 1.2 g de tungstato en 30 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado, posteriormente en agitación se agregó cloruro de sodio (NaCl) en relación 5:1 en masa. Se ajustó la solución a un pH de 1 con ácido clorhídrico (HCl) 2.2 M para obtener la fase monoclinica, se añadió a la solución 3 y 6% en masa de rGO (0.05 y 0.1g) y posteriormente se sonicó por 2 h. Se añadió a una autoclave y en una parrilla de calentamiento se llevó a 180°C por 15 h. Finalmente se realizaron lavados con agua y etanol por 5 min en una centrifuga y 5 repeticiones para luego ser secados

a 70°C en un horno por 24 h. Para las muestras en fase monoclinica se sometió a tratamiento térmico por 4 horas a 550 °C (Figura 23).

Figura 23
Síntesis del rGO-WO₃ por método hidrotérmico



Nota. La figura muestra el proceso de síntesis del rGO-WO₃ por el método hidrotérmico, sometidos a diferentes reacciones y tratamientos.

4.4 Impregnación del compuesto con Cu⁺¹ (CuO).

Se realizaron los acoplamientos del ion Cu⁺¹ por el método físico de impregnación a muestras de WO₃ y rGO-WO₃, con cargas de 0.5 y 1 % en masa para formar 0.5Cu/WO₃, 1.0Cu/WO₃, 0.5Cu/3rGO-W, 1.0Cu/3rGO-W, 0.5Cu/6rGO-W, 1.0Cu/6rGO-W. Se agrega como agente precursor de cobre el Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, para la carga del 5% se pesaron 0.0075 g y 0.0151 g para la carga de 1%, una vez agregado en un vaso de precipitado de 50 mL se añaden 20 mL de agua desionizada, posteriormente se somete a una agitación por 20 min y se agrega el material de soporte (WO₃ y rGO- WO₃), cabe mencionar que para cada proceso se hace una masa total de 0.5 gr, una vez más se agitó por 60 min y se secó a 80°C, finalmente se lleva a un tratamiento térmico a 300 °C por 5 horas para eliminar los nitratos del precursor.

Tabla 3
Etiquetado de los materiales para su fácil identificación

Material	%m/m rGO	% m/m Cu	Etiqueta
rGO pH3	3%		rGO pH3
rGO pH7	3%		rGO pH7
rGO pH3	-	-	rGO
WO ₃	-	-	WO ₃
Cu-WO ₃	-	0.50%	0.5Cu/WO ₃
Cu-WO ₃	-	1%	1.0Cu/WO ₃
rGO-WO ₃	3%	-	3rGO-WO ₃
rGO-WO ₃	6%	-	6GrO-WO ₃
Cu-rGO-WO ₃	3%	0.50%	0.5Cu/3rGO-W
Cu-rGO-WO ₃	3%	1%	1.0Cu/3rGO-W
Cu-rGO-WO ₃	6%	0.50%	0.5Cu/6rGO-W
Cu-rGO-WO ₃	6%	1%	1.0Cu/6rGO-W

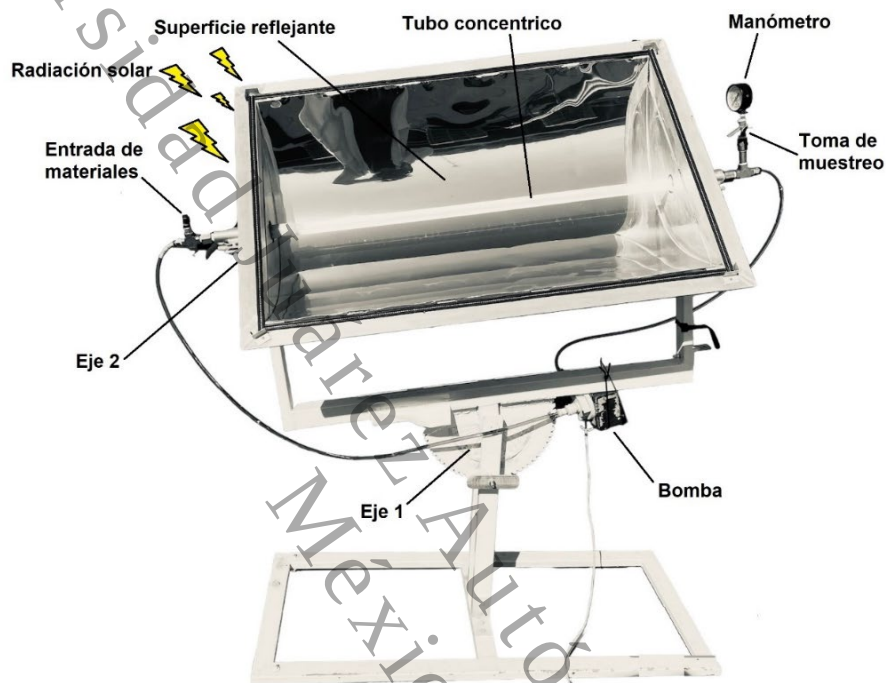
Nota: se muestra un resumen de los compuestos que se sintetizaron debidamente etiquetados para ser identificados con facilidad en el siguiente capítulo.

4.5 Construcción de un concentrador solar cilindro parabólico.

Con apoyo del grupo de investigación de fenómenos de transporte en la optimización del uso de la energía en sistemas, se llevó a cabo la construcción de un concentrador solar, en el cual serán evaluados los materiales sintetizados, tomando en cuenta un factor de concentración alto (24 veces la radiación del sol) el cual permite tener un amplio rango de estudio, está compuesta de una placa reflectora, un tubo absorbente a lo largo del eje focal de la parábola, esto se formó doblando en forma parabólica una hoja de material altamente reflectante (ver imágenes en anexo A1), tal es el caso del aluminio pulido y un sistema de seguimiento solar manual. Se incorporó a la estructura una bomba, la cual proporciona un flujo de 0.9 L/min que proporciona un flujo al sistema de 0.5 L/min debido a las pérdidas que se presentan (por fricción y energía potencial). El tubo instalado es de vidrio transparente (borosilicato) de una pulgada de diámetro fijada a los extremos del equipo. Cuenta con un manómetro de 15 PSI ya que

se tiene previsto no superar dicha presión las cuales se confirmaron con pruebas neumáticas que garantizaran la hermeticidad del sistema (Figura 25) (Ebrazeh & Sheikholeslami, 2020; Fendrich et al., 2019).

Figura 24
Reactor cilíndrico parabólico de concentración solar.



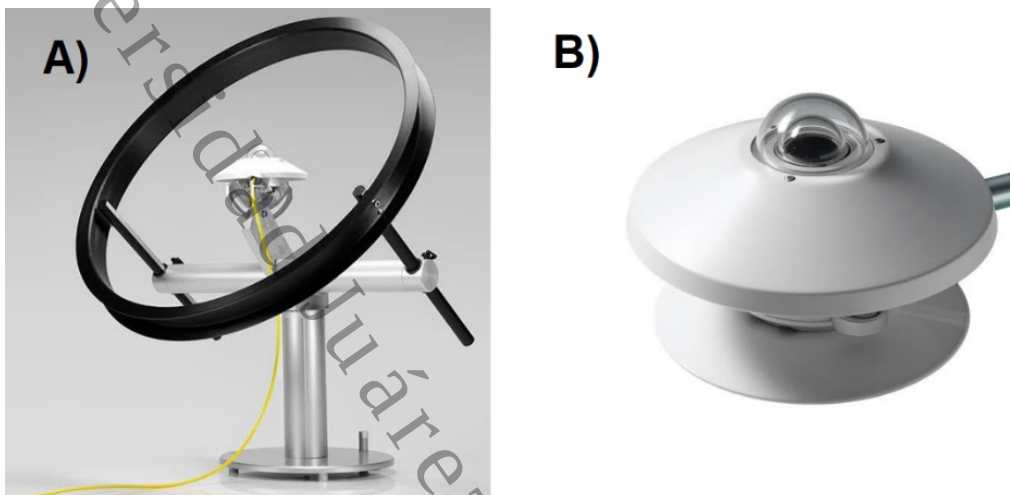
Nota. Equipo de concentración solar compuesto principalmente de dos ejes y un sistema de recirculación impulsado por una bomba, en punto focal cuenta con un tubo transparente.

Para el monitoreo de la irradiación, se utiliza un difusómetro que mide la radiación de onda corta difusa, utilizando un piranómetro y una banda sombreadora (Figura 26 A). Cuenta con una conexión a otro piranómetro para medir la radiación directa (Figura 26 B), usualmente utilizada sobre una superficie horizontal. Las mediciones de las variables se monitorean y registran en un software Keysight BenchVue, tomando mediciones en intervalos de 10 minutos con valores aproximados de hasta $1,119 \text{ W/m}^2$ en un día soleado. Datos de conagua mencionan que la irradiación solar promedio en México es de 5.3 kW/m^2 y datos obtenidos por el grupo de investigación de fenómenos de transporte en la optimización del uso de la energía en sistemas mencionan que un

dia normal soleado puede presentar una irradiación promedio de 920 W/m^2 (Torrez, 2018).

Figura 25

A) Difusómetro B) Piranómetro para medir radiación



Nota. Equipos de monitoreo para la medición y registro de la radiación solar.

4.6 Curvas de calibración.

Para la cuantificación del hidrógeno obtenido en las evaluaciones fotocatalíticas, se realizaron curvas de calibraciones correspondientes a los volúmenes tanto del reactor de acero como el volumen del recipiente con el que se toma la muestra en el concentrador solar, se deben tomar en cuenta los volúmenes muertos como lo es la tubería de todo el sistema. Uno de los puntos importantes para realizar la curva de calibración es realizar las inyecciones con incrementos graduales de presión, los cuales deben estar dentro del rango esperado de producción del hidrógeno con respecto a los μmoles , por lo que fue necesario hacer una curva de calibración por cada reactor utilizado, obteniendo un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.999$. El objetivo es determinar la pendiente del comportamiento lineal en la curva de calibración, para ello se hicieron 10 inyecciones de hidrógeno al sistema, variando la presión de entrada al cromatógrafo, partiendo de una presión de cero bares. Este proceso se realizó 3 veces y se utilizó la ecuación de gas ideal para determinar los moles de hidrógeno (Ec. 15),

conforme variaba el área bajo la curva de la detección de H₂ obtenida del cromatógrafo, que se encuentran en función de la presión:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (\text{Ec. 15})$$

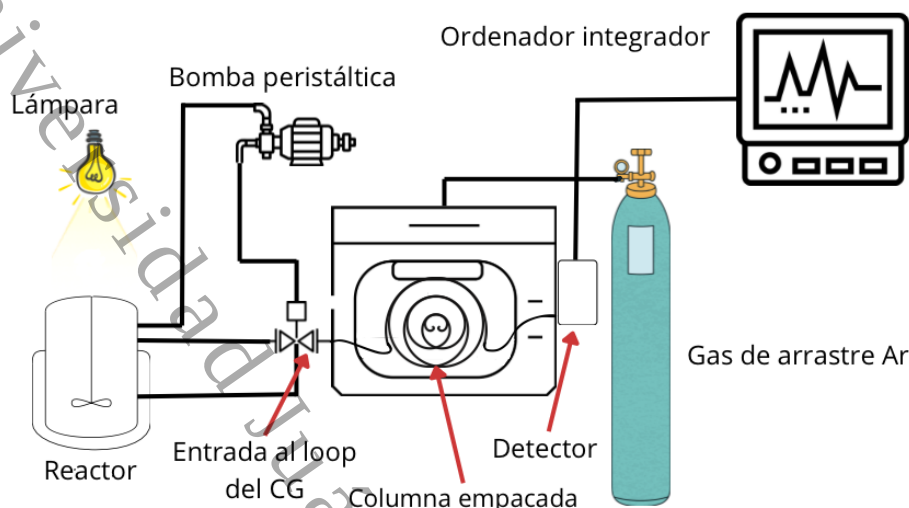
Donde n es el número de moles, P es la presión, V es el volumen, R es la constante de los gases y T es la temperatura. Finalmente, para el cálculo de los μmol obtenidos de H₂ en cada experimento, se utiliza la ecuación de la línea recta obtenida y despejando "x", el cual representa los μmol de H₂ y "y" el área bajo la curva producida (Ec. 16).

$$x = \frac{y}{m} \quad (\text{Ec. 16})$$

4.7 Evaluación en la producción de H₂ con luz simulada.

Se realizó la evaluación en la producción de hidrógeno de los materiales rGO/WO₃ en fase monoclinico en un reactor fotocatalítico con una lámpara OSRAM Ultra Vitalux de 300 W con espectro de radiación similar a la luz solar y línea de emisión principal de Uv-A λ=365 nm (Figura 27) y con ayuda de un cromatógrafo de gases SHIMADZU GC2014, se cuantificó el H₂ producido en la fotocatalisis, empleando argón como fase móvil con una presión de 70 PSI y una columna apilar empacada en conjunto con un detector de conductividad térmica. En un reactor de acero totalmente hermético se colocó 60 mg del catalizador, 200 mL de solución 50/50 agua con etanol, posteriormente se conecta el reactor al cromatógrafo y se purga el sistema con argón para desplazar el aire contenido en las tuberías del sistema, evitando con esto lecturas que puedan alterar los resultados. Se hacen de 3 a 5 inyecciones en el cromatógrafo para asegurarse de no contener aire. A la recirculación se incorpora un sistema de enfriamiento por convección debido al calor que transfiere la luz simulada. Se tomaron mediciones por cada hora, haciendo un total de 5 mediciones por muestra, (Tahir et al., 2018).

Figura 26
Reactor fotocatalítico en la división de la molécula de agua



Nota. Esquema fotocatalítico para la evaluación de los catalizadores en el laboratorio con luz simulada en un sistema continuo.

4.8 Evaluación en la producción de H_2 en el concentrador solar.

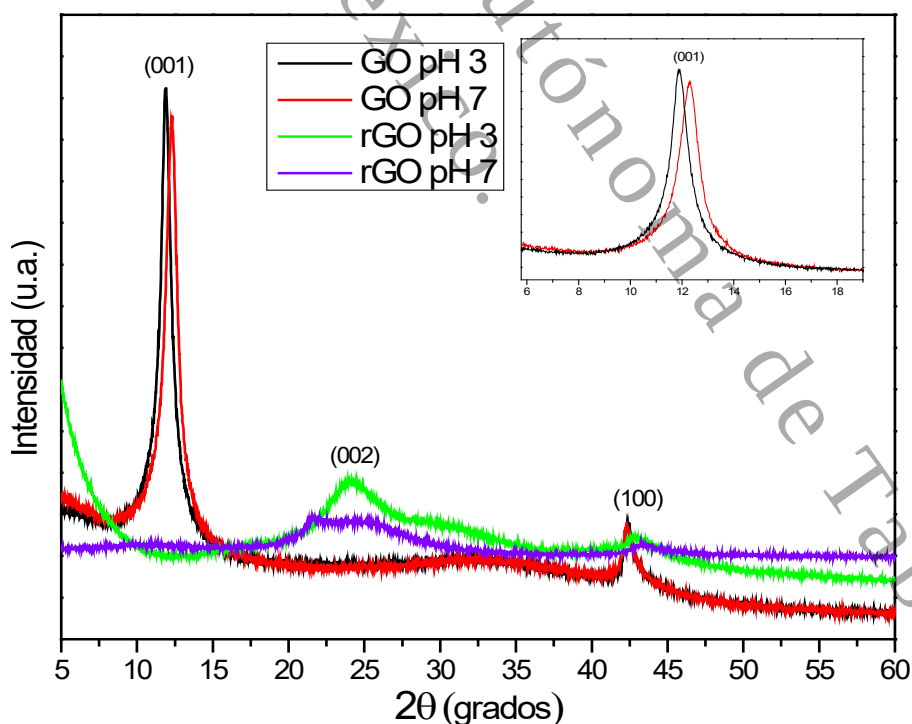
Se realizó la evaluación en la producción de hidrógeno de los compósitos en un concentrador solar cilíndrico parabólico, usando la luz solar como fuente de energía (Figura 25) e implementando un cromatógrafo de gases SHIMADZU GC2014 se cuantificó el H_2 producido en la reacción fotocatalítica, empleando argón como fase móvil con una presión de 70 PSI y una columna empacada (supelco analytical mol sieve 5 Å) en conjunto con un detector de conductividad térmica. Se agregó al sistema del CSCP una solución de 550 mL 50/50 agua/etanol con 165 mg del catalizador y se tomaron muestras del gas producido por hora durante 5 horas. El seguimiento solar fue de forma manual (AL-Rousan et al., 2018). Uno de los retos al trabajar con este sistema de CSCP fue que se encontraba aislado del cromatógrafo, por lo que se requería de un recipiente que contuviera la muestra de hidrógeno tomada por hora y ser transportada al cromatógrafo. De igual forma se construyó un dispositivo el cual fue de mucha relevancia como conector entre el equipo CSCP y el recipiente contenedor, esto para evitar conexiones los cuales contribuyeran a la contaminación por aire.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Difracción de rayos X

Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron en un Difractómetro Bruker Advance D8 con ángulo 2θ , barrido de 5° - 60° y radiación electromagnética de longitud de onda de $1.544 \text{ \AA}$ correspondiente al ánodo de Cu K α . En la Figura 30 se observan los difractogramas correspondientes al óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) a un pH de 3 y 7, las cuales coinciden con ya reportados en la literatura (Chu et al., 2015; Kaur et al., 2018). La influencia del pH se logra ver en el desplazamiento de la señal del óxido de grafeno correspondiente al plano (001), atribuido a la distancia interplanar entre las capas del grafeno, el cual es proporcional al grado de oxidación (Hossain et al., 2019). Las señales correspondientes al rGO son detectados a 24° correspondiente al plano (002) característico del grafeno (Serafin et al., 2021), teniendo una señal más intensa para el material a pH 3.

Figura 27
Difracción de rayos X del GO y el rGO a pH 3 y 7

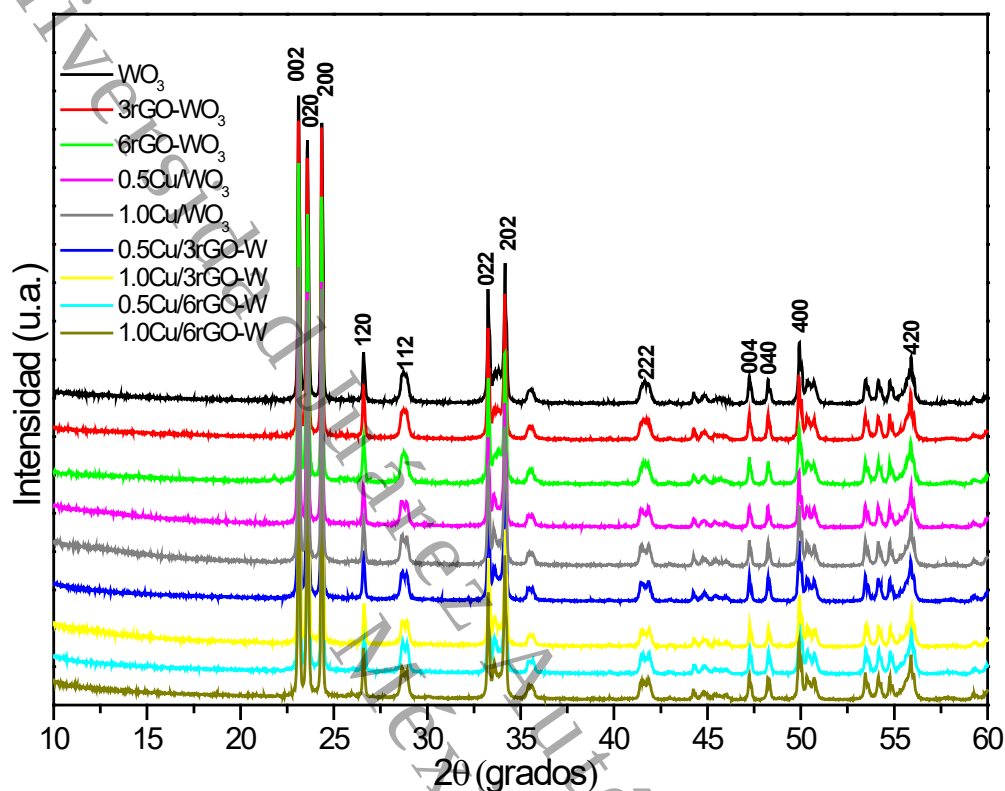


Nota. En esta grafica se muestra el efecto del pH en la obtención del GO y el rGO.

Los difractogramas de las estructuras WO_3 , rGO-WO_3 , Cu/rGO-WO_3 con sus variantes de rGO (3 y 6 %) y el Cu^{+1} (0.5 y 1%) sintetizadas por el método hidrotérmico se muestran en la Figura 31, presentando señales correspondientes a la fase monoclinica del WO_3 con picos principales agudos e intensos en 23.1° , 23.5° y 24.3° que pueden indexarse con los planos (002), (020) y (200) confirmados con la tarjeta PDF #01-083-0950 sin mostrar señales de impurezas o combinaciones de fases. No se observó ninguna señal que pueda relacionarse con rGO y ni para el cobre (Cu^{+1}) que tiene una señal característica en 31.5° según su tarjeta de identificación PDF #01-089-5899, esto puede deberse al bajo contenido, la relativamente baja intensidad de difracción o se encuentra superpuesto por una señal del WO_3 en esa misma posición, lo que demuestra que la presencia de estos no afectan la fase cristalina (Szilágyi et al., 2012; Tie et al., 2018). Como se muestra más adelante en la sección de XPS, se obtuvieron especies de Cu^{+1} (Cu_2O) y una baja presencia de Cu^0 , sin embargo; el cobre metálico por sí solo no muestra actividades catalíticas significativas ya que, al estar el cobre metálico expuesto, el tratamiento de oxidación lleva a una superficie catalítica con un estado de oxidación más elevado y por lo tanto menos selectivo (Osmari et al., 2024). Por lo que a partir de aquí me referiré a iones de Cu^{+1} los cuales forman compuestos de Cu_2O .

Figura 28

Patrones de difracción de rayos X del WO_3 , rGO-WO_3 y Cu/rGO-WO_3 con variaciones de rGO (3 y 6%) y el Cu^{+1} (0.5 y 1 %)



Nota. Esta figura muestra los difractogramas de las diferentes combinaciones al incorporar el ion Cu y el rGO .

Empleando la ecuación general para un sistema cristalino monoclinico (Ec. 5). Se determinaron los parámetros de red de los materiales, empleando los ángulos de difracción correspondientes a los planos (200), (020) y (002) para las muestras en fase monoclinica.

Se determinaron las distancias interplanares de cada material con los ángulos de difracción de los planos de cada muestra y usando la ley de Bragg ($\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$), donde λ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) es la longitud de onda correspondiente a los rayos X, (d_{hkl}) la distancia interplanar respecto a los índices de Miller. Así como se realizó el cálculo del tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 4). En la Tabla 4 se muestran los tamaños de cristalitos, así como los parámetros de red de cada uno de los compuestos. El WO_3 no presentan cambios en sus parámetros de red con respecto

al rGO-WO₃ y el Cu/rGO-WO₃, por lo que no hay cambios ni distorsión en la estructura del WO₃ por parte del grafeno y el Cu⁺¹ (Ma et al., 2018). El tamaño de cristalito se ve afectado en los compósitos, atribuido al crecimiento en la superficie de la estructura de WO₃ lo cual podría favorecer a la fotocatalisis con un área de contacto mayor y la cristalinidad se ve afectada con una disminución de hasta 10 % al acoplar el rGO y el Cu⁺¹ en 6 y 1% respectivamente. Los parámetros de red calculados coinciden con las tarjetas reportadas previamente (Hossain et al., 2019).

Tabla 4. Parámetros de red y tamaño de cristalito de los compósitos

Material	parámetro a (Å)	parámetro b (Å)	parámetro c (Å)	Volumen Celda (nm ³)	Tamaño cristalito (nm)	% cristalinidad
rGO						
WO₃	7.3	7.53	7.69	42.3	75	94.6
0.5Cu/WO₃	7.3	7.53	7.69	42.3	75	88.3
1.0Cu/WO₃	7.3	7.53	7.69	42.3	82	90.5
3rGO-WO₃	7.3	7.53	7.69	42.3	82	91.3
6rGO-WO₃	7.3	7.53	7.69	42.3	82	90.1
0.5Cu/3rGO-W	7.3	7.53	7.69	42.3	82	88.1
1.0Cu/3rGO-W	7.3	7.53	7.69	42.3	82	86.1
0.5Cu/6rGO-W	7.3	7.53	7.69	42.3	82	87.4
1.0Cu/6rGO-W	7.3	7.53	7.69	42.3	82	85.8

Nota. Parámetros de red correspondientes a los planos (200), (020) y (002), tamaño de cristal calculada mediante la ecuación de Scherrer.

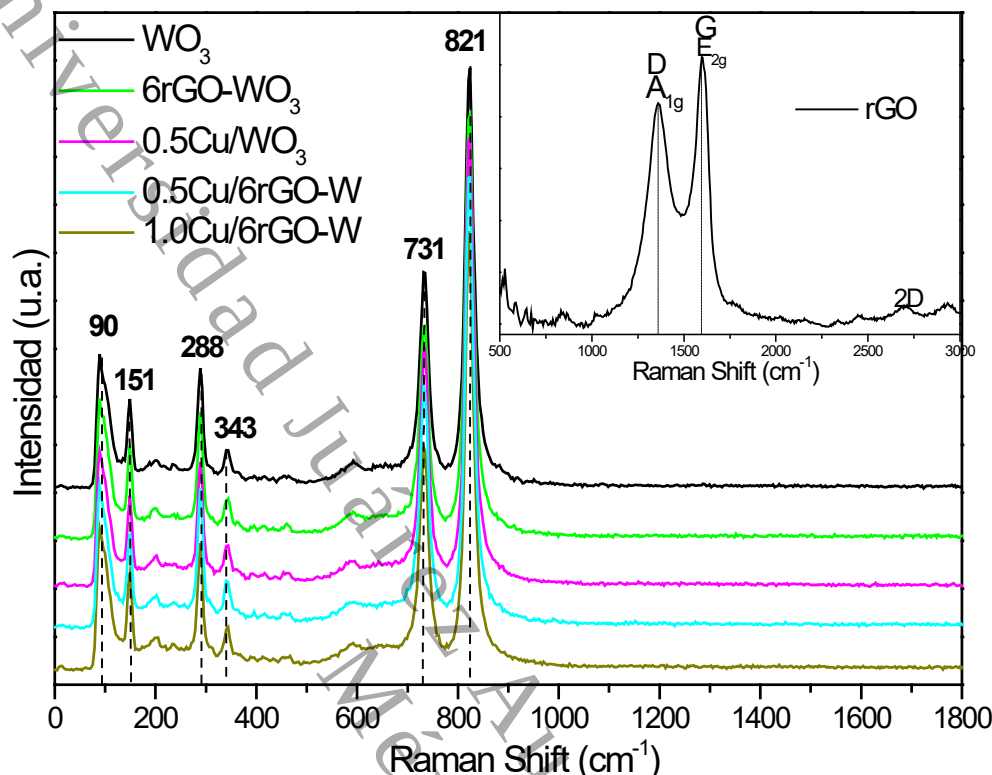
5.2 Espectroscopia Raman

El análisis se llevó a cabo en un microscopio confocal marca Witek modelo Alpha 300 con un barrido de 0 a 1800 cm⁻¹ para los compuestos semiconductores y para el rGO de 500 a 3000 cm⁻¹. En la Figura 32 se observan las señales de los modos vibracionales del WO₃, principalmente en el modo de estiramiento del W-O-W en 731 y 821 cm⁻¹ en las unidades octaédricas WO₆, así como las bandas posicionadas a 288 y 343 cm⁻¹ corresponden al modo de flexión de los iones de óxido (O-W-O) (Wang et al., 2022) y los picos observados a 151 cm⁻¹ se deben a las vibraciones de la red cristalina del WO₃. Estos resultados complementan los datos de DRX confirmando la fase

monoclínica del WO_3 . Las señales correspondientes al rGO no se lograron registrar en los compósitos debido a una baja presencia de grafeno y las altas intensidades de las señales correspondientes al WO_3 .

El espectro del rGO se insertó en la Figura 32 y muestra las señales típicas del grafeno, caracterizada por una banda G en 1600 cm^{-1} , que corresponde al fonón E_{2g} de los átomos de carbono sp^2 , y una banda D a 1359 cm^{-1} , que corresponde al modo vibracional de simetría A_{1g} . La banda D es una indicación de cambio, que puede surgir de ciertos defectos como vacancias, límites de grano y especies de carbono amorfos sp^3 . La relación de intensidad (I_D/I_G) de estas dos bandas indica la calidad cristalina del producto, la cual nos da 0.827, una banda D más pequeña que la G por lo que el valor debe estar por debajo de uno, indicando la reparación de defectos por recuperación de las estructuras aromáticas (Ansari et al., 2019a), (Tahir et al., 2018). Asimismo, se observa una señal en 2700 cm^{-1} (inserción Figura 32) conocida como la 2D se debe a los armónicos y combinaciones de las bandas inducidas por el desorden. Esto se debe a un proceso de doble resonancia de dos fonones, que está interrelacionado con la estructura de la banda de las capas de grafeno y junto con la banda G pueden indicarnos si se obtiene material en pocas capas y monocapas (Johra et al., 2014; Song et al., 2015). Se eligió trabajar con el material en base a pH 3 debido a que en los corrimientos Raman presentan señales características del grafeno en multicapas con respecto al pH 7 que no muestran estas señales 2D. Concluyendo que se obtiene láminas de grafeno con muchas capas, atribuida a la relación de la banda 2D y la banda G. Además, se confirmó por DRX que el material a pH 3 presentó señales más intensas con respecto al de pH 7, como lo reporta la literatura.

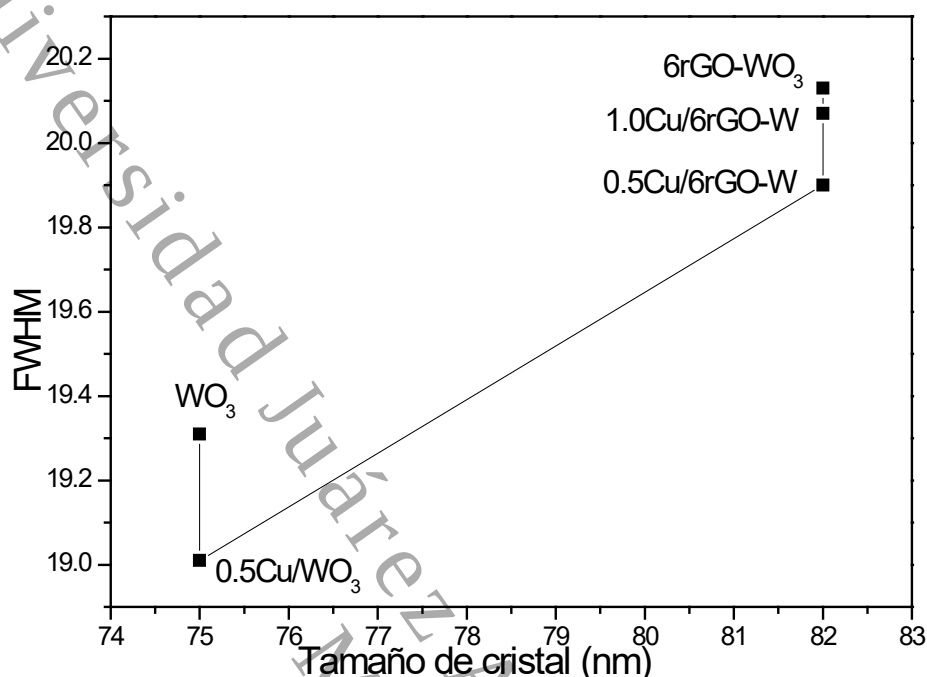
Figura 29
Espectros Raman del rGO, WO₃ y del rGO- WO₃



Nota. En la figura se observa una inserción correspondiente al rGO que va de 500 a 3000 cm⁻¹.

Se realizó el análisis de la relación en la variación del FWHM del espectro Raman en el pico principal 731 cm⁻¹ con respecto al tamaño de cristal de los compósitos en base a WO₃ como se muestra en la Figura 33, obteniendo un aumento en el valor del FWHM al acoplar el Cu⁺¹ al 1% y el rGO, mientras que al agregar solo el Cu⁺¹ al 0.5% tiende a disminuir su valor en la anchura media del pico, siendo esta la configuración que mejor se comporta indicando una mayor cristalinidad dentro de las combinaciones de Cu⁺¹ y rGO (como se confirma con el valor de la muestra 0.5Cu/WO₃) después de esa cantidad la calidad se ve afectada. El valor FWHM de las difracciones son más susceptibles a impurezas y defectos las cuales alteran la calidad cristalina del material, la disminución describe una mayor cristalinidad por lo que estos valores son consistentes con los resultados de DRX y su porcentaje de cristalinidad así como el tamaño de cristales (Gupta et al., 2020; Kavitha et al., 2023).

Figura 30
Variación del FWHM de la banda Raman a 731 cm^{-1} contra el tamaño de cristal de los compósitos



Nota. Esta figura muestra el efecto del FWHM con respecto al tamaño de cristalito.

5.3 Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa.

Los espectros de absorbancia de las estructuras se midieron para el rango de longitud de onda de 250–600 nm, en la Figura 34 se observan los espectros de absorción característico del WO_3 alrededor de 400 nm, observando que el WO_3 tiene una intensidad de absorción más baja en la región visible en comparación con los compósitos Cu/rGO- WO_3 . La Figura 34 a) muestra el cambio que experimenta el WO_3 al impregnar 0.5 y 1 % del ion Cu^{+1} aumentando su capacidad de absorber la luz a mayor cantidad de Cu^{+1} , pasa lo mismo al incorporar el rGO en cantidades de 3 y 6 % en masa (Figura 34 b) atribuida a una propiedad mejorada de captación de luz, este cambio se debe al enlace químico (W–O–C) entre estructuras WO_3 y grafeno, por otra parte se muestra la señal de absorción del rGO y su alta capacidad de absorción se debe a su coloración y a que este material se comporta como un metal con band gap cero (Song et al., 2015).

En la Figura 34 c) se contrasta el cambio del WO_3 al incorporarle el rGO y el Cu^{+1} , indicando que el Cu^{+1} tiene una mayor aportación para aumentar la capacidad de absorción de la luz. En la Figura 34 se muestran el cambio que experimentó el WO_3 para formar cada uno de los cuatro compuestos finales (0.5Cu/3rGO-W, 1.0Cu/3rGO-W, 0.5Cu/6rGO-W y 1.0Cu/6rGO-W), de acuerdo a la síntesis, primero se acopla el rGO y posteriormente el Cu^{+1} , por lo que su capacidad de absorción aumenta para todos los compósitos, sin embargo; las muestras que fueron acopladas solamente con Cu^{+1} (0.5Cu/ WO_3 y 1.0Cu/ WO_3) presentan una alta capacidad de absorción en comparación de las demás muestras.

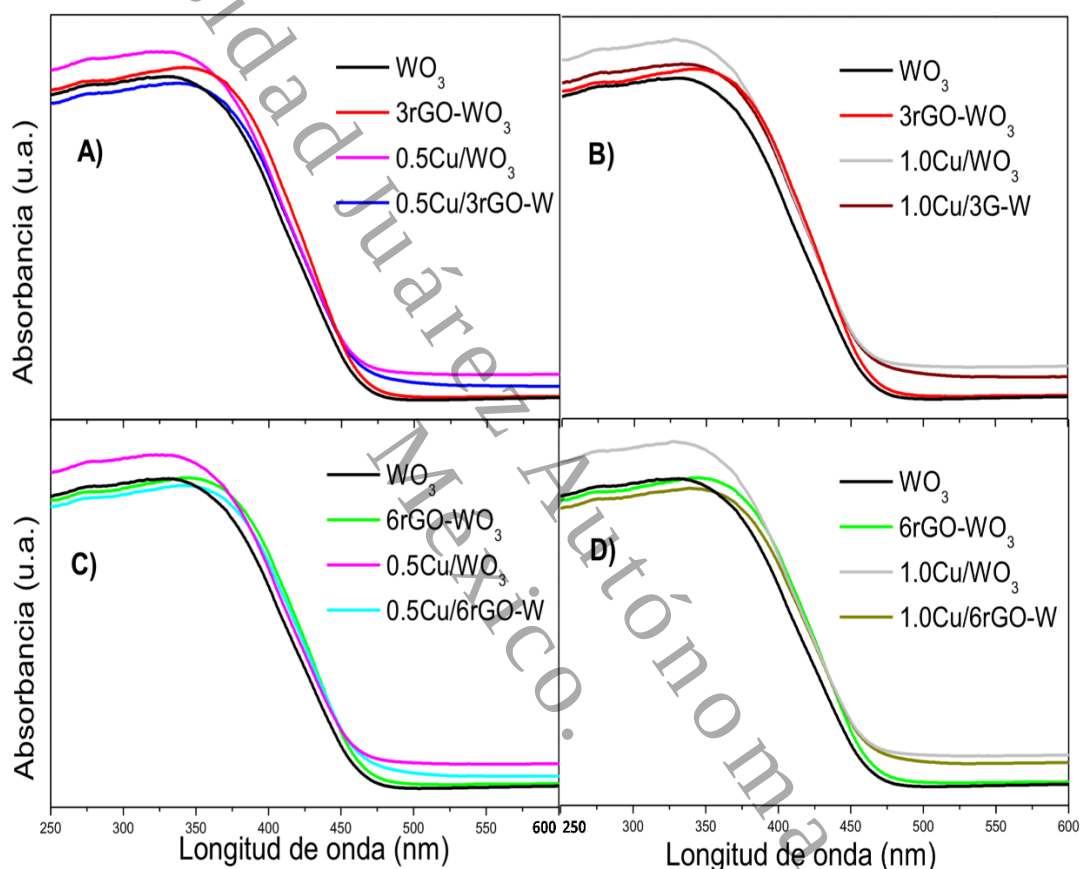
La energía de banda (E_g) se obtiene a partir de los espectros de reflectancia y empleando la ecuación modificada de Kubelka-Munk del intercepto con el eje de las x (eje de las energías) de la pendiente de la caída de la curva, con $(F(R)/hv)^n$ versus Energía (eV) presentando una transición indirecta permitida $n=1/2$ (Lopez & Gomez, 2012) y se obtiene una disminución poco significativo que van desde 2.7 eV a 2.65 eV como se observa en la Figura 35 y la Tabla 5, atribuido a los subniveles energéticos creados en las bandas del semiconductor, lo cual nos podría indicar un mejor desempeño en la producción del hidrógeno para la muestra con el Cu^{+1} (Fu et al., 2015; Tahir et al., 2018). Esto podría deberse al hecho que se están agregando cargas extras y por lo tanto el cambio en la energía cinética aumenta como para originar una deslocalización de los electrones (Aguayo & Murrieta, 2010).

La Figura 36 muestra la variación de la energía de banda con respecto al tamaño de cristal de los materiales en base a WO_3 , observando una disminución de la energía de banda prohibida en los compósitos, principalmente causados por diferentes factores como el cambio en los tamaños de cristales y rango de absorción debido al enlace químico (W–O–C) entre estructuras de WO_3 y grafeno por el rGO (Tahir et al., 2018), así como la creación nuevos estados energéticos al entrar en contacto el rGO y el Cu^{+1} con el WO_3 . Por lo que, durante la irradiación de la luz, el electrón foto inducido se desplaza desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del WO_3 donde el rGO actúa mejorando el transporte electrónico en la superficie fotocatalítica, así como el Cu^{+1} actúa como sitios de captura de electrones, evitando que ocurra una

recombinación de carga y esto se vea reflejado en un aumento de su transferencia de carga interfacial (Ma et al., 2018; Tahir et al., 2018).

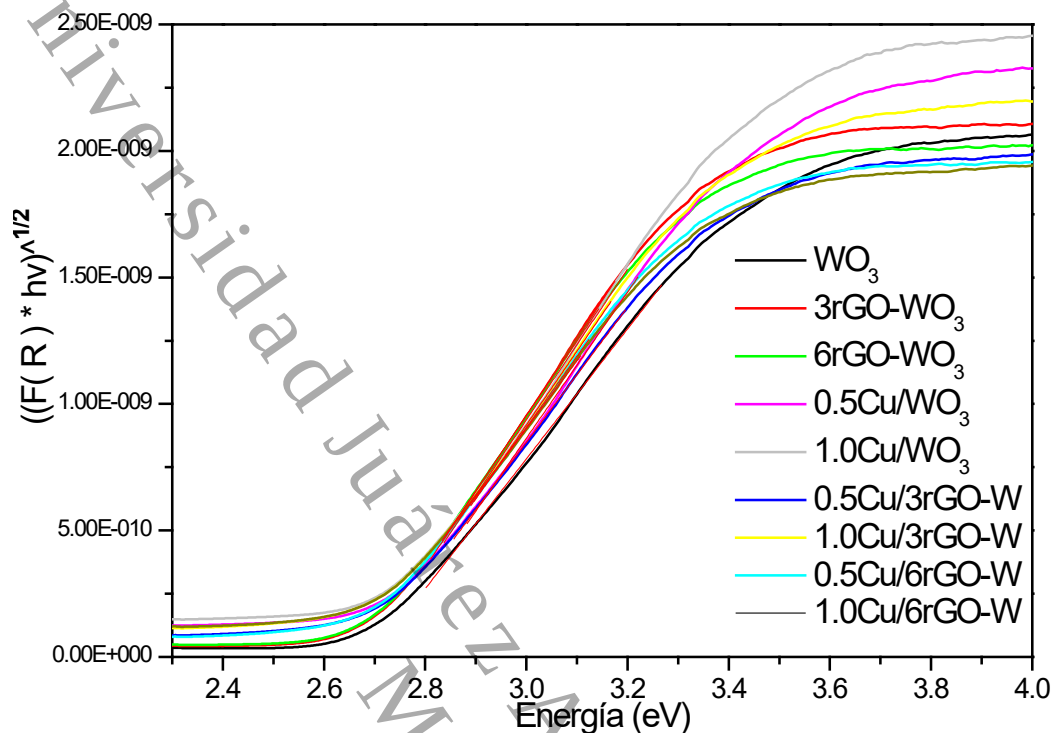
Figura 31

Espectroscopia uv-vis del WO_3 y su evolución para formar Cu/rGO-WO_3 con concentraciones de rGO (3 y 6%) y Cu^{+1} (0.5 y 1 %))



Nota. En el a) y b) se muestran los materiales con 3% de rGO y la variación del ion Cu^{+1} en 0.5 y 1 % respectivamente. Por otro lado, el c) y D) se encuentran los materiales con 6% de rGO con 0.5 y 1 % respectivamente del ion Cu

Figura 32
Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida



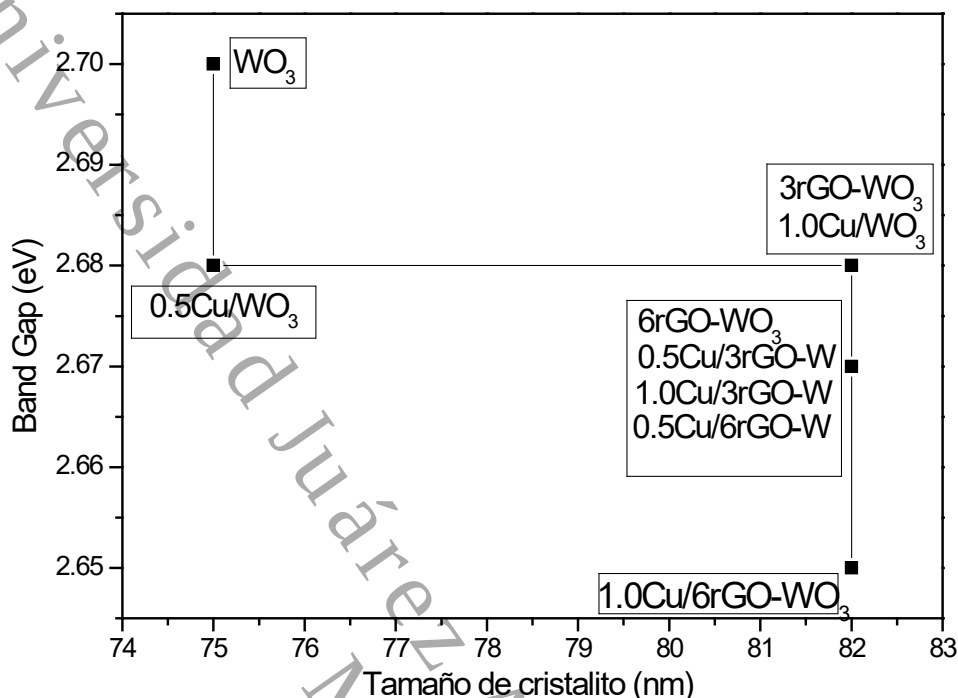
Nota. En esta figura se determina el valor de la E_g con la intercepción de la pendiente en el eje de la energía.

Tabla 5
Brecha de energía de los compósitos

Muestras	Energía de banda prohibida (eV)
WO ₃	2.7
0.5Cu/WO ₃	2.68
1.0Cu/WO ₃	2.68
3rGO-WO ₃	2.68
6rGO-WO ₃	2.67
0.5Cu/3rGO-W	2.67
1.0Cu/3rGO-W	2.67
0.5Cu/6rGO-W	2.67
1.0Cu/6rGO-W	2.65

Nota. La tabla muestra la variación de los valores de la E_g de los compuestos.

Figura 33
Variación de la energía de banda con el tamaño de cristalito



Nota. La figura muestra la relación de la energía de banda con respecto al tamaño de cristalito.

5.4 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier

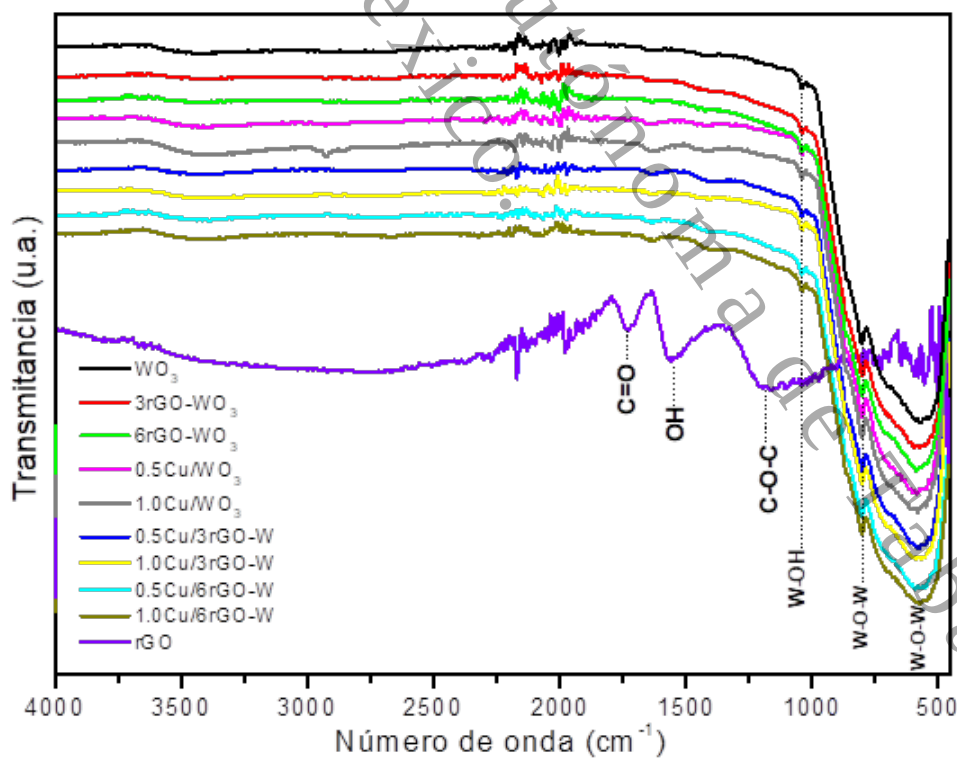
Las muestras se analizaron por espectroscopia de infrarrojo en un espectrofotómetro Nicolet IS50 Thermo Scientific. Los espectros FT-IR pueden proporcionar información sobre la estructura de los materiales. En la Figura 37 se observan los espectros correspondientes al rGO, WO₃, rGO-WO₃ y Cu/rGO-WO₃. Para el rGO, las bandas alrededor de 1200 cm⁻¹ corresponden al grupo epoxi (C-O-C) (Prabhu et al., 2018), mientras que la señal en 1725 corresponde a las vibraciones de tensión y estiramiento de los grupos C=O carbonilos y carboxilos, estos grupos son generados en la síntesis al reaccionar el Mn₂O₇ con los enlaces dobles del carbono creando grupos epóxidos mientras que en los carbonos terminales se forman grupos carbonilos C=O (Sandil et al., 2018), siendo estos los responsables de aumentar la distancia interplanar entre las capas de grafeno. La banda en 1560 cm⁻¹ corresponden a los grupos aromáticos C=C,

de las regiones de las láminas sin oxidar y está relacionada con la formación de nano láminas de grafeno.

Los compósitos rGO-WO_3 y Cu/rGO-WO_3 con sus respectivas variaciones carecen de grupos funcionales atribuido a un bajo contenido de rGO y una mayor reducción del mismo debido a la alta temperatura con la que se tratan las muestras para la obtención de la fase monoclinica (600°C). Así mismo, presentan las vibraciones características del estiramiento del W-O-W en un rango de 500 a 1000 cm^{-1} y la señal en 1040 corresponde a vibraciones de estiramiento del grupo W-OH. No se observaron cambios significativos que provocaran algún desplazamiento en las señales debido a la estabilidad química del material, además que como se confirma con DRX y Raman no hay algún cambio en la estructura del mismo (Ansari et al., 2019b)(Tie et al., 2018).

Figura 34

Espectros FT-IR del WO_3 , rGO-WO_3 y Cu/rGO-WO_3 con sus variantes concentraciones de rGO (3 y 6%) y Cu^{+1} (0.5 y 1 %)



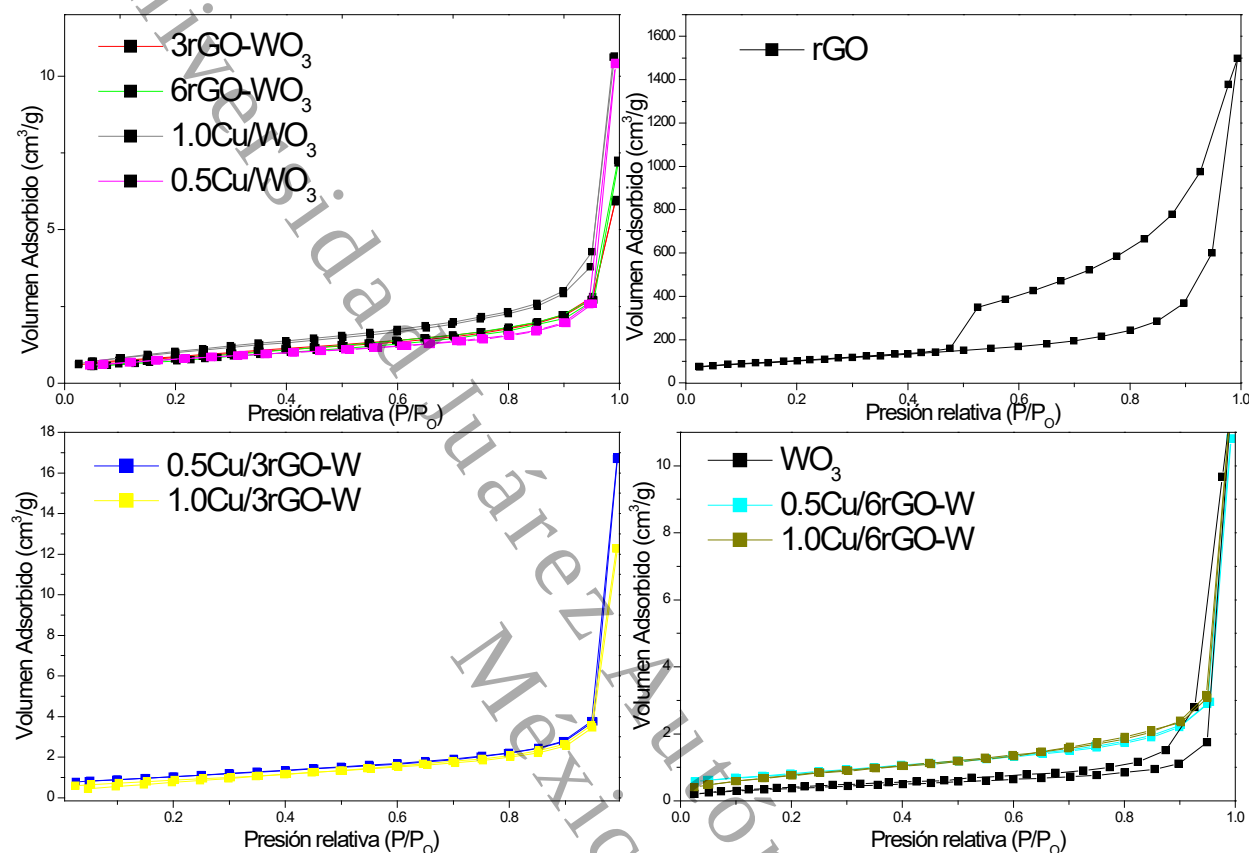
Nota. Se empleó el modo ATR en el rango de 4000 a 500 cm^{-1} .

5.5 Fisisorción de nitrógeno

Se realizaron los análisis por fisisorción de nitrógeno en un equipo AUTOSORB de QUANTOCHROME, empleando el método BET para estimar el área específica y el método BJH para el análisis de la distribución del tamaño de poro a partir de la curva de desorción, esto con el objetivo de conocer el efecto del acople del Cu^{+1} y rGO con el WO_3 en las propiedades texturales. En la Figura 38 se muestran las isotermas de adsorción y desorción correspondientes a los materiales obtenidos vía síntesis hidrotérmica. Se observa que el WO_3 presenta una isoterma con un bucle de histéresis característica del tipo de isoterma IV en el rango de la presión relativa de 0.5-0.98 indicando la presencia de mesoporos (2-50nm), con histéresis de la forma H3 representando agrupaciones sueltas de partículas similares a placas, que forman poros hendidos, esto indica que la muestra está compuesta de microestructura mesoporosa (Prabhu et al., 2018); Sin embargo, con la incorporación del Cu^{+1} y el grafeno, presentan isotermas con una baja interacción respecto a la relación adsorbato-adsorbente, dando como resultado un estrecho lazo de histéresis, que pueden clasificar del tipo III según la IUPAC. Estas estructuras mesoporosas retienen un bucle de histéresis tipo H3 lo que indica agrupaciones sueltas de partículas similares a placas que forman poros hendidos, lo cual indica que los materiales están compuestos de microestructuras mesoporosas y una amplia distribución de tamaños de poro (Mehta et al., 2021). Por otra parte, vemos que el rGO presenta una isoterma del tipo IV la cual es de naturaleza porosa con una histéresis correspondiente al tipo H3.

Figura 35

Isotermas de adsorción y desorción



Nota: Isotermas obtenidas mediante el modelo BET, La figura ilustra el comportamiento típico de adsorción en función de la presión relativa (P/P_0) para el material analizado.

El WO₃ tuvo el área de superficie más baja calculada a partir del método BET, es decir 1.4 m²/g mientras que los materiales acoplados con rGO aumentaron en el área de superficie a más del 100%, esto debido a la alta área de superficie de las láminas de grafeno (362 m²/g) (Fu et al., 2015). Por lo tanto, los compuestos preparados con mayor área y mayor volumen de poros que el WO₃ puro, producen un fotocatalizador con una alta capacidad de adsorción de moléculas reactivas, que es favorable para la reacción catalítica en la producción de hidrógeno brindando la posibilidad de una buena transferencia de cargas en las reacciones fotoquímicas (Tahir et al., 2018). Los volúmenes adsorbidos de N₂ con respecto al diámetro de poro, están con relación a los parámetros texturales de cada material según se muestra en Tabla 6.

Tabla 6
Propiedades texturales de los materiales obtenidos por el método BET

Material	Área superficial específica (m ² /g)	Volumen promedio de poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (nm)
rGO	362.20	2.686	4.0
WO ₃	1.40	0.018	4.0
0.5Cu/WO ₃	4.08	0.019	3.4
1.0Cu/WO ₃	3.68	0.015	3.4
3rGO-WO ₃	2.97	0.008	3.8
6 rGO-WO ₃	2.71	0.01	3.4
0.5Cu/3rGO-W	3.66	0.025	3.4
1.0Cu/3rGO-W	3.08	0.018	3.3
0.5Cu/6rGO-W	2.80	0.016	3.8
1.0Cu/6rGO-W	2.89	0.018	3.4

NOTA. Los datos incluyen la superficie específica, el volumen total de poros y el diámetro promedio de poros calculados a partir de las isotermas de adsorción.

5.6 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Se analizaron las estructuras morfológicas de los materiales mediante la técnica FESEM como se muestra en la Figura 40 a diferentes aumentos de 25,000 y 50,000 X para ver el comportamiento y cambio que sufre el WO₃ al acoplar Cu⁺, el rGO y cómo se ve afectado al incorporar estos dos. En la Figura 40 a) se puede observar las estructuras alargadas del WO₃ compuesta por numerosas nano barras en formas rectangulares entrelazadas entre ellas con dimensiones ~ 270–500 nm de largo, ~ 100–200 nm de ancho (Kaur et al., 2018). La incorporación del Cu⁺ favoreció a una distribución homogénea del tamaño de las partículas del 0.5Cu/WO₃ respecto al WO₃ puro y una fragmentación en partículas más pequeñas con dimensiones ~ 60–150 nm con presencia de partículas más grandes del orden de ~ 200-450 nm como se muestra

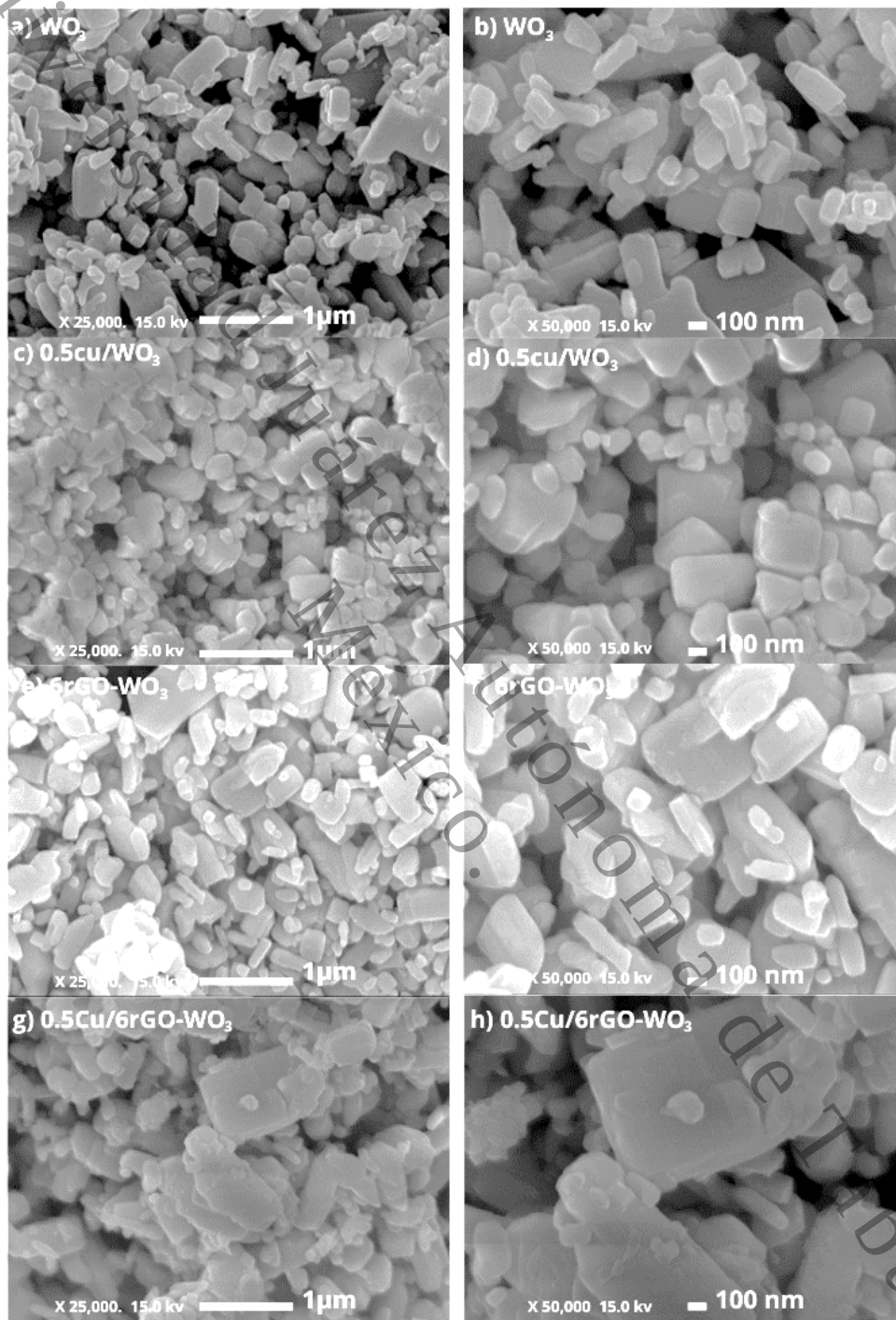
en la Figura 40 c) y d). La presencia de las pequeñas partículas propiciaría a una mayor área superficial específica promoviendo una mayor exposición del área de contacto en comparación de las otras combinaciones ya que $0.5\text{Cu}/\text{WO}_3$ es la configuración que mayor valor presenta, confirmado con datos obtenidos del BET ($4.08\text{ m}^2/\text{g}$); sin embargo, no se puede ver el Cu^{+1} debido a la baja cantidad agregada (0.5% en masa) y debido a los límites de detección en la técnica.

Con respecto a la incorporación del rGO al WO_3 en la Figura 40 e) y el aumento f) se observa una distribución no homogénea entre los tamaños de cristales con dimensiones que van de 80 hasta 550 nm y una aglomeración, lo que generaría una disminución del área superficial expuesta, el cual coincide con el valor obtenido del BET ($2.7\text{ m}^2/\text{g}$). esto pudo deberse a una mayor interacción entre las especies de tungstato y los protones que inducen una desviación del mecanismo de crecimiento y distribución de los cristales en la síntesis hidrotérmica (Christou et al., 2015).

En esta micrografía no se logra ver la presencia de rGO y cabe mencionar que las microestructuras pasaron de ser nano barras rectangulares a placas ordenadas por lo que el rGO favorece el crecimiento de los cristales (Prabhu et al., 2018). Por lo tanto los efectos de cambio que propician la incorporación del Cu^{+1} y el rGO son prescindibles para la creación de un compósito con la capacidad de mejorar sus propiedades fotocatalíticas, como se observa en la Figura 40 g) se forma un tipo de dispersión de partículas sobre las placas, además de algunas placas que van del orden micrométrico con escamas sobre ellas que podría indicar la presencia de las capas del rGO (Figura 40 h), como resultado de la interacción interfacial en la estructura de síntesis in situ (Türkaskan et al., 2022). Es probable que estas morfologías controladas y únicas respecto a las otras configuraciones sean materiales con mayor actividad en la fotocatalisis ya que no se ve afectada la matriz del WO_3 al formar el compósito y esto podría realizar la tarea de portador de transporte para numerosas moléculas involucradas en la reacción fotocatalítica, mejorar la absorción de luz y por lo tanto mejorar la actividad fotocatalítica, esto podría deberse a los grupos carbonilos y carboxilos en el rGO que se confirman en los resultados FTIR los cuales actúan como sitios de anclaje para la construcción de las placas (Mehta et al., 2021).

Figura 36

Micrografías FESEM del WO_3 , $0.5\text{Cu}/\text{WO}_3$, $6\text{rGO}-\text{WO}_3$ y $0.5\text{Cu}/6\text{rGO}-\text{WO}_3$



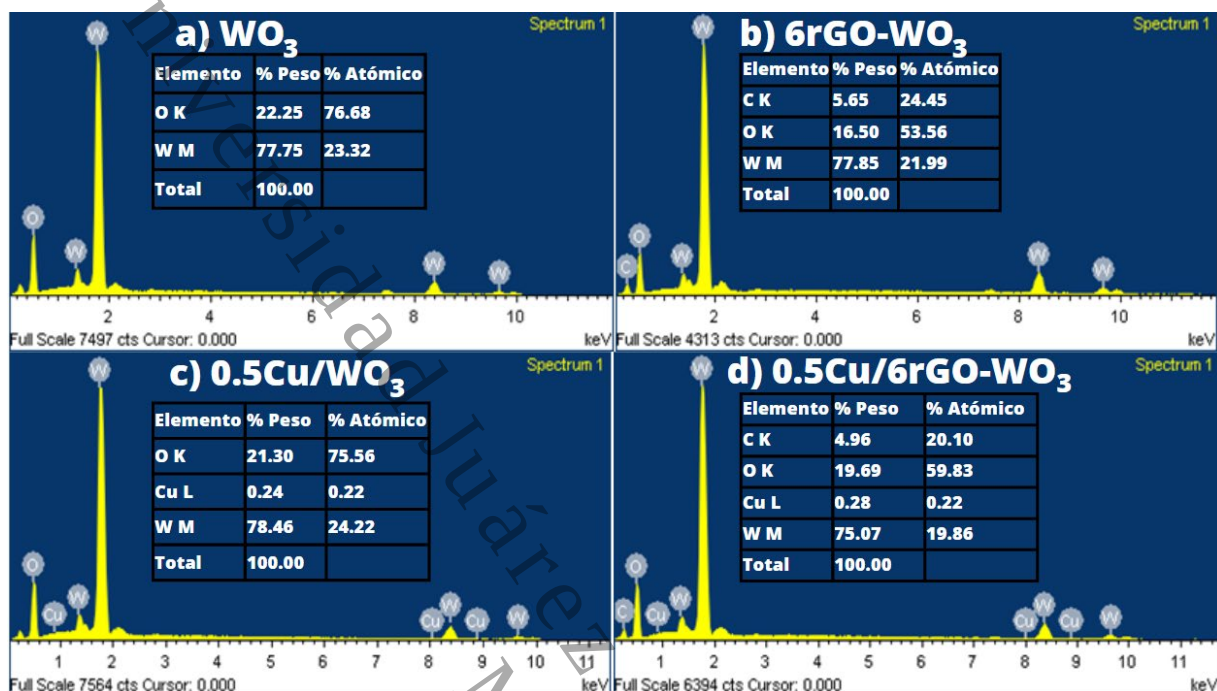
Nota. Micrografías representativas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las imágenes muestran la morfología superficial, distribución de partículas y características estructurales, como porosidad.

5.7 Espectrometría de dispersión de energía

El análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se realizó para examinar la composición elemental del WO_3 y los compósitos, las cuales se muestran en la Figura 41 y cada una contiene su tabla insertada correspondientes. Para la muestra pura del WO_3 en la Figura 41 a) se confirman las proporciones estequiométricas correspondientes al material con alta pureza reportadas en la literatura, constituidos únicamente con elementos de tungsteno, oxígeno con un porcentaje en masa de tungsteno del 77.7 % y un porcentaje en masa de oxígeno del 22.2 %. En la Figura 41 b) se muestran los espectros correspondientes al 6rGO- WO_3 , confirmando las relaciones para el compósito con las cantidades precursoras iniciales, manteniendo un 77.8% de W con una disminución del oxígeno a 16.5 % con respecto a la muestra pura, esto se debe a que una parte tiende a interactuar con el carbono para la formación de rGO, con respecto a la carga de carbono coincide con lo acoplado el cual fue de 6% en masa, teniendo una diferencia poco significativa de 0.3%.

Para el compósito Cu/ WO_3 que se muestra en la Figura 41 c) mantiene la composición estequiométrica del tungsteno y el oxígeno en una relación de composición 1:3 y logra detectarse la presencia del Cu^{+1} en bajas concentraciones debido a la carga baja de material (0.5% en masa) ya que a esos porcentajes se dificulta la detección (Mehta et al., 2021). Finalmente para el compósito 0.5Cu/rGO- WO_3 en la Figura 41 d) no se muestra un cambio significativo con la composición elemental al incorporar, apegándose a las relaciones correspondientes con una pequeña variación de 1% para la cantidad de carbono respecto al agregado posiblemente este se pierde en el proceso de incorporación del Cu^{+1} por el método de impregnación (Türkaskan et al., 2022).

Figura 37
Espectros EDS del WO_3 y compósitos con la incorporación del Cu^{+1} y el rGO



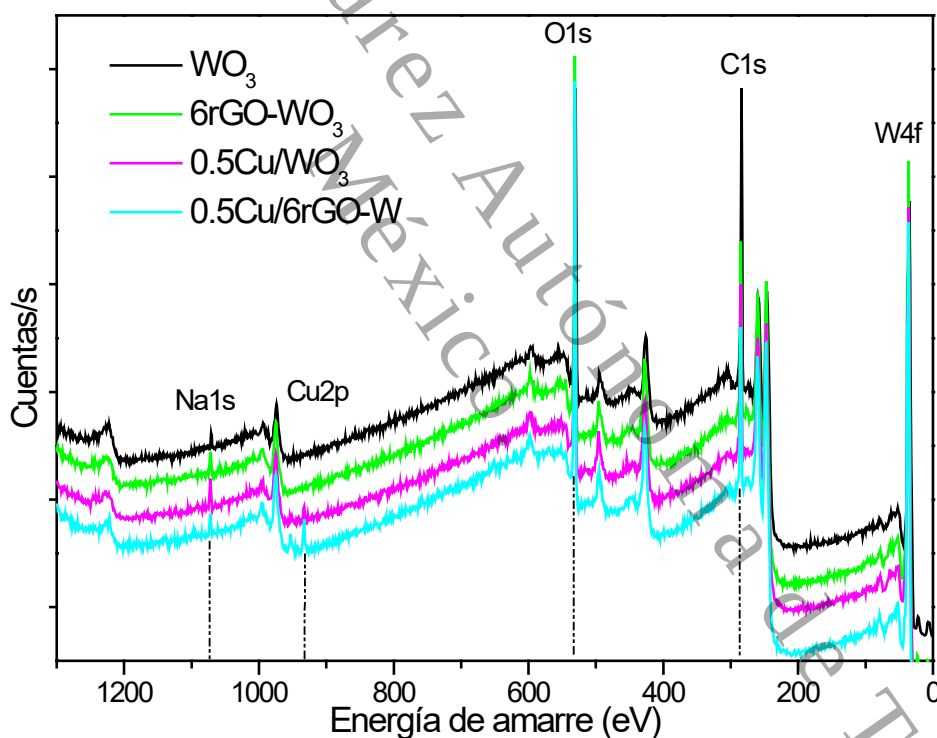
Nota. El espectro muestra los picos característicos de los elementos presentes en la superficie, confirmando su composición química.

5.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Se realizaron análisis XPS para determinar los estados químicos de los elementos en la superficie de los materiales, así como comprender las características de enlace en los iones cobre con el óxido de tungsteno, en la Figura 42 se observan picos débiles de Na 1s en los espectros, relacionado con la presencia de precursores residuales debido a su descomposición incompleta y lavado los cuales pueden excluirse debido a su baja intensidad. Se observan señales correspondientes a especies del cobre, W 4f, O 1s y C 1s.

Figura 38

Espectros de fotoelectrones de rayos X del WO_3 , 6rGO- WO_3 , 0.5Cu/ WO_3 y 0.5Cu/6rGO- WO_3



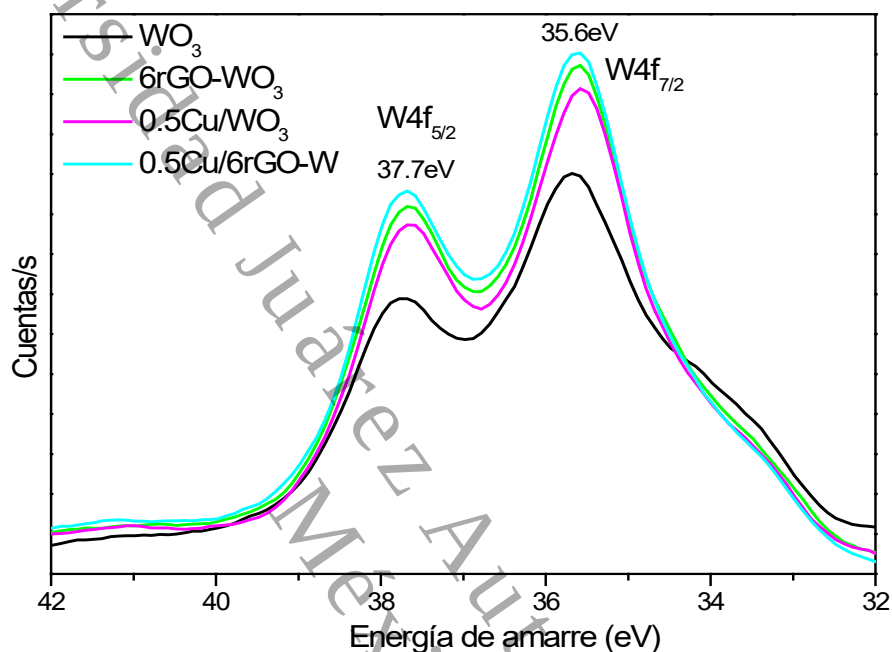
Nota. El espectro muestra los picos característicos de los elementos presentes, permitiendo identificar su composición química y los estados de oxidación asociados.

En la Figura 43 se observan las señales de los espectros del W 4f de los compuestos en los cuales puede verse claramente dos señales propias del WO_3 los cuales se encuentran encimados. En la Figura 44 se muestra la deconvolución de los espectros W 4f en los cuales se ajustan dos señales característicos en 35.6 y en 37.7 eV

correspondientes al W $4f_{7/2}$ del W $4f_{5/2}$ respectivamente, lo que demuestra que los átomos de W existen como W^{6+} en la red cristalina de WO_3 (Ke et al., 2019).

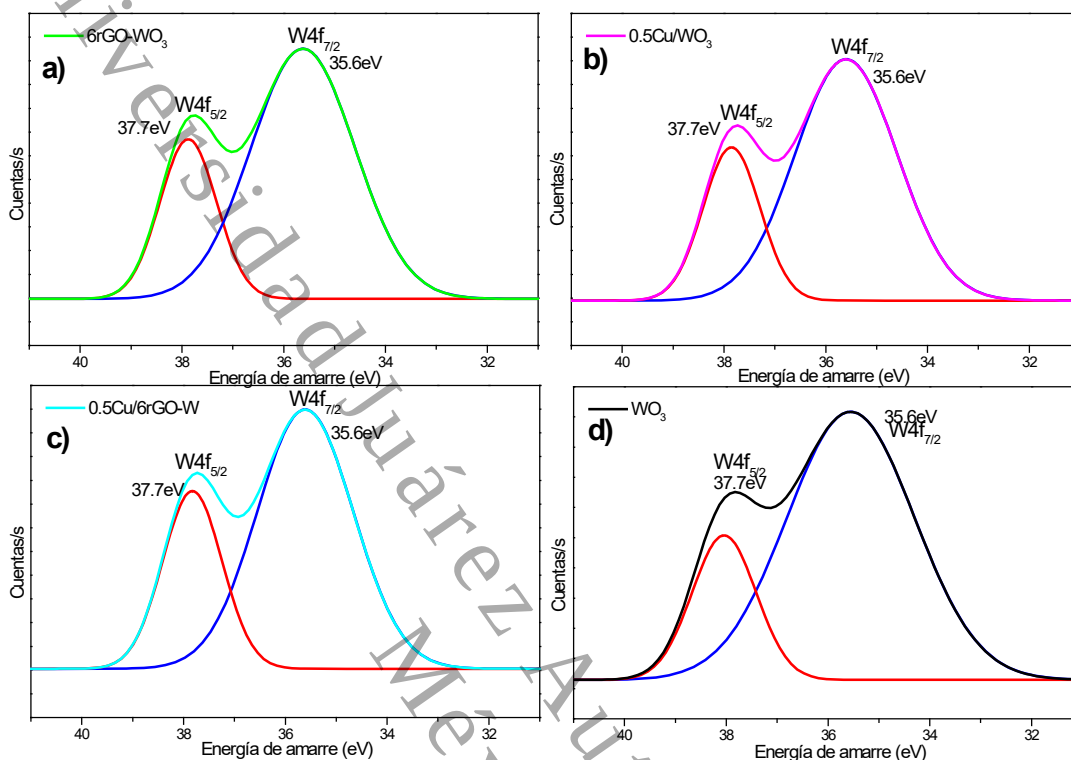
Figura 39

Espectros de fotoelectrones de rayos X de la señal W 4f correspondientes a las muestras WO_3 , 6rGO- WO_3 , 0.5Cu/ WO_3 y 0.5Cu/6rGO- WO_3



Nota. El espectro muestra los picos característicos del WO_3 y los estados de oxidación asociados ($W4f_{5/2}$ y $W4f_{7/2}$).

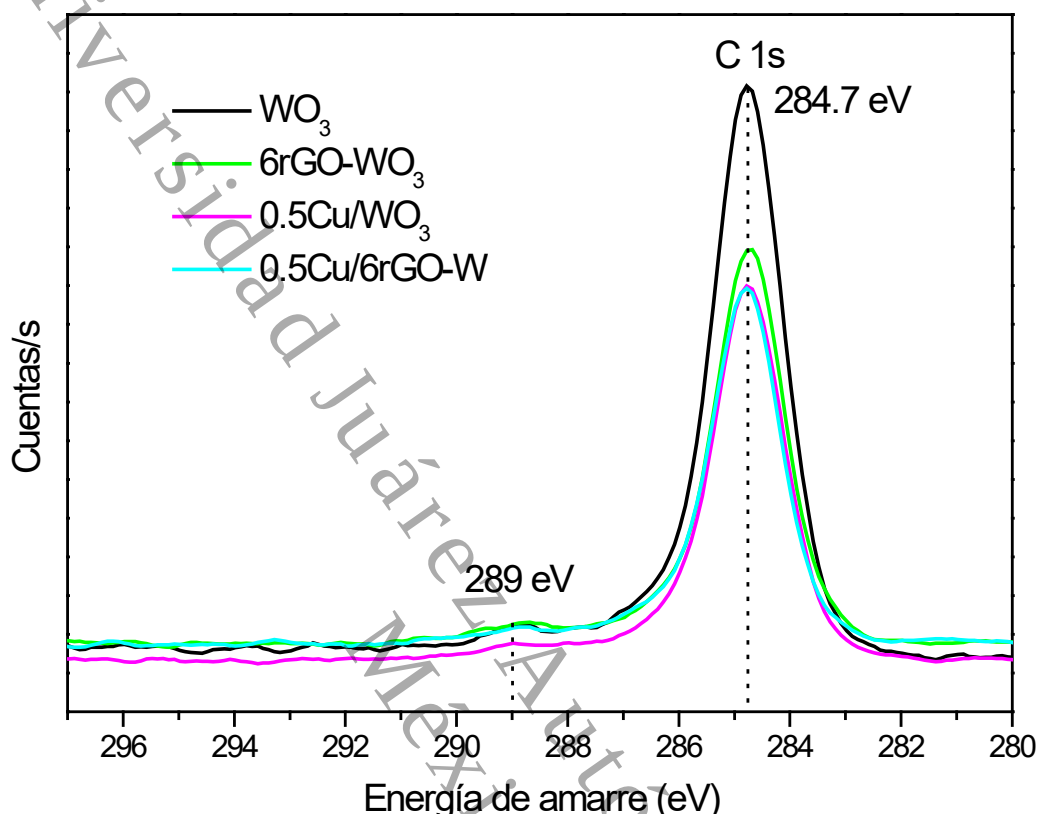
Figura 40
Espectros de fotoelectrones de rayos X, deconvolución de la señal W 4f de los compuestos: a) 6rGO-WO₃, b) 0.5Cu/WO₃, c) 0.5Cu/6rGO-WO₃ y d) WO₃



Nota. En esta figura se muestran las señales deconvolucionados para facilitar la identificación y cuantificación de las señales W4f_{5/2} y W4f_{7/2}.

En la Figura 45 se presentan las señales XPS para el C 1s, la energía de amarre se da en 284.6 eV atribuido al enlace gráfico C-C y reportan que en algunos casos, esto pertenece al carbono adventicio que se utiliza para la corrección de carga de todos los espectros de todos los elementos, dentro del vacío de la cámara XPS (Adhikari et al., 2018). La señal en 289 eV corresponde al enlace O-C=O (Wang et al., 2022).

Figura 41
Espectros de fotoelectrones de rayos X de los compuestos WO_3 , 6rGO-WO_3 , 0.5Cu/WO_3 y 0.5Cu/6rGO-WO_3 , de las señales C 1s



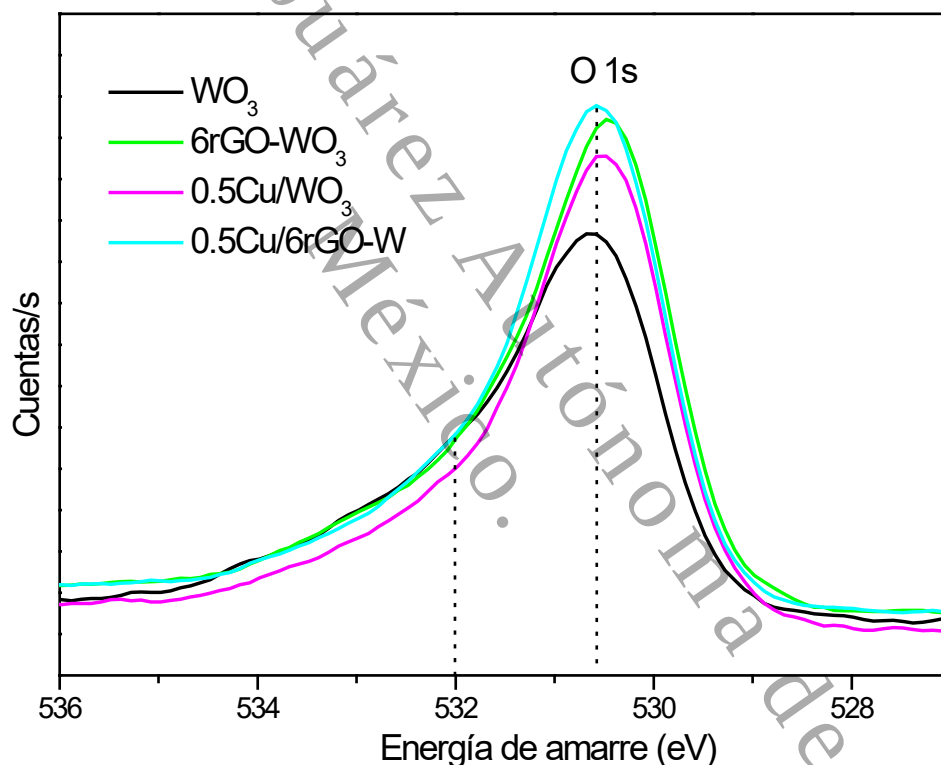
Nota. El espectro muestra la señal característica del Carbono asociado al estado de oxidación C 1s.

En la Figura 46 se presentan los espectros del O 1s y se puede apreciar que la señal presenta una forma asimétrica de la gaussiana por lo que en la Figura 47 se muestra el espectro XPS deconvolucionados del O 1s en 530 eV asignada a las especies de oxígenos absorbidas en la superficie que corresponden al enlace entre el tungsteno y el oxígeno (W-O) en los octaedros del WO_6 , manteniendo un estado de oxidación de O^{2-} . Aunque no se logre detectar la señal en 528 eV la cual se considera una especie de oxígeno reticular en el cristal del WO_3 , previamente se confirmó la obtención del WO_3 con la señal W 4f-(Ke et al., 2019). Además, se realizaron las deconvoluciones en dicha señal para lograr identificar las otras señales que se encontraban presentes. Las energías de enlace en 531.7 eV está relacionado con grupos orgánicos C-O o C=O, que podrían originarse a partir de compuestos orgánicos adsorbidos del aire o de

grupos funcionales absorbidos del grafeno y una señal en 532.5 eV atribuido al enlace O-C=O (Haiduk et al., 2022). Los valores en el enlace de amarre del O 1s en los compuestos de rGO-WO₃ tienden a ser más altos, lo que posiblemente se deba a la interacción con los carbonos y los iones cobres en el compuesto lo cual se comprueba con el uv-vis. Las señales obtenidas por esta técnica son consistentes con los reportados en la literatura y se confirma la ausencia de algún pico correspondiente a otras especies y fases del compuesto

Figura 42

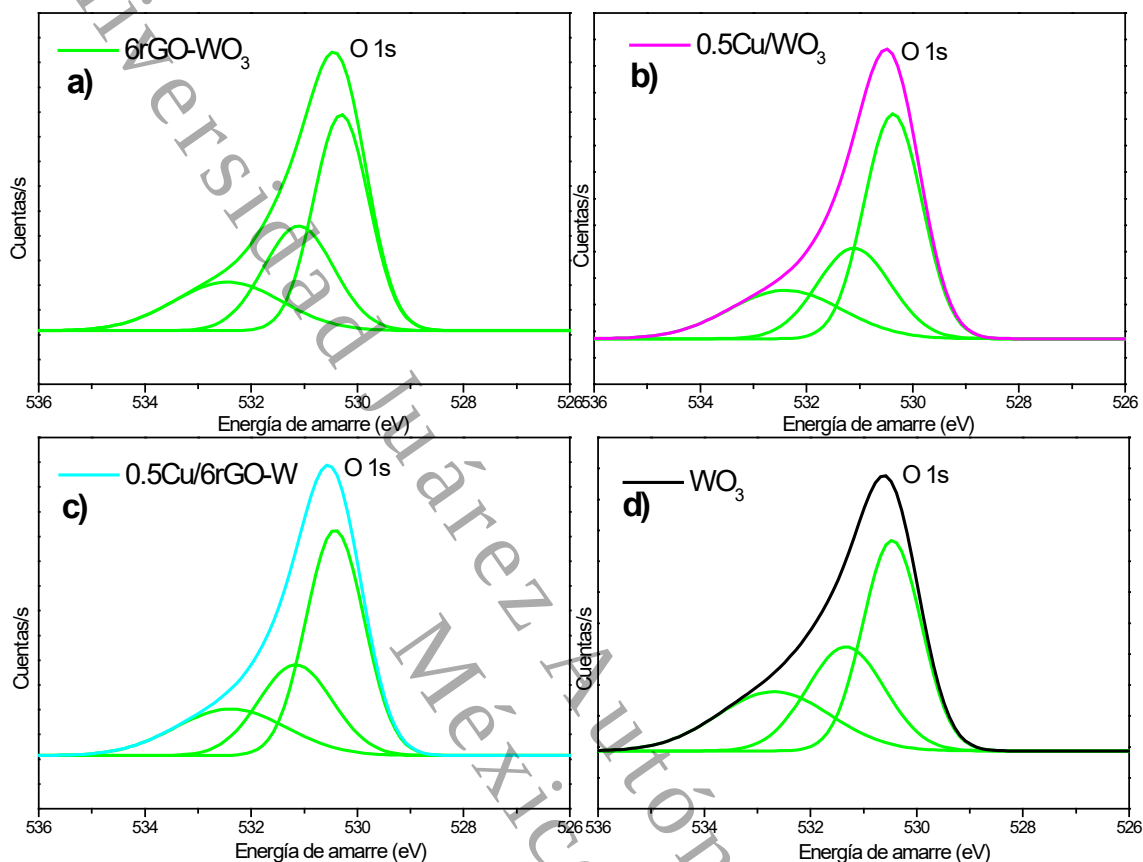
Espectros de fotoelectrones de rayos X de la señal O 1s correspondientes a las muestras WO₃, 6rGO-WO₃, 0.5Cu/WO₃ y 0.5Cu/6rGO-WO₃



Nota. El espectro muestra la señal característica del oxígeno asociado al estado de oxidación O 1s.

Figura 43

Espectros de fotoelectrones de rayos X, deconvolución de la señal O 1s de los compuestos: a) 6rGO-WO₃, b) 0.5Cu/WO₃, c) 0.5Cu/6rGO-WO₃ y d) WO₃

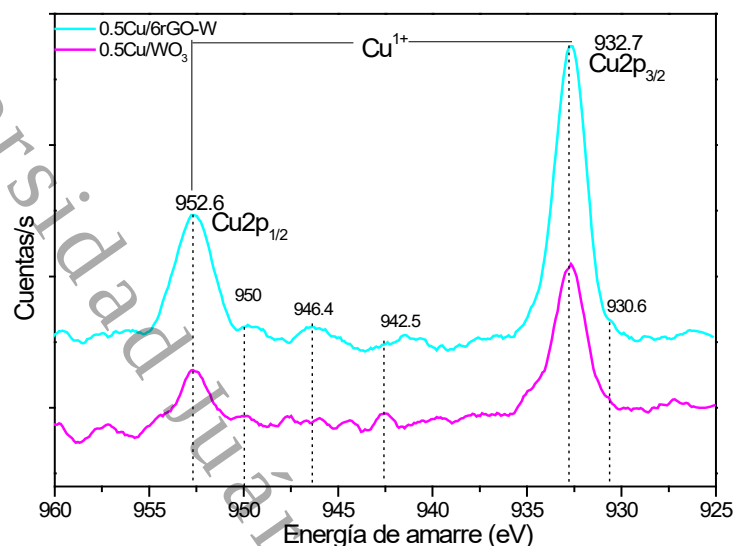


Nota. En esta figura se muestran las señales deconvolucionadas para identificar estados de oxidación específicos y cuantificación de las señales.

Para los compuestos 0.5Cu/WO₃ y 0.5Cu/6rGO-WO₃ se muestran dos señales características del cobre correspondientes a Cu2p_{1/2} y Cu2p_{3/2} a 952.6 y 932.7 eV, con las cuales se nos hace posible distinguir los estados de oxidación del cobre con las señales satélites que se manifiesten (Figura 49). Las señales satélites alrededor de 942 a 947 eV se pudieran atribuir a la especie de Cu⁺² (Shahzeydi et al., 2019); sin embargo, son poco significativas por una intensidad baja, por lo que la determinación del estado de oxidación del metal de transición se simplifica en que el Cu⁺¹ en comparación del Cu⁺² carece de satélites y esas pequeñas señales corresponden a la transición del ion cobre durante la fotoemisión (Figura 48) (Ivanova et al., 2020).

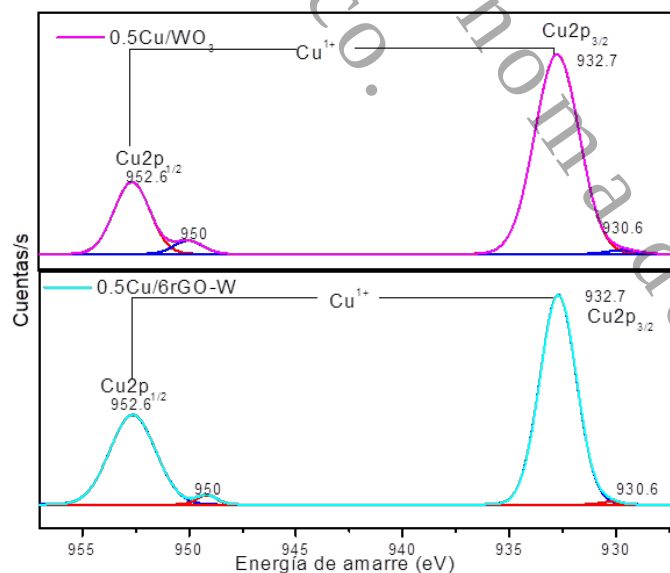
En la Figura 49 se presentan los espectros deconvolucionados del pico Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2}, se logran identificar las especies de Cu⁰ y el antes mencionado Cu¹⁺, derivado del cobre precursor los cuales se enlistan en la Tabla 7, ya que tenía un estado de oxidación de Cu⁺². Estas diferencias de energías de uniones pueden referirse a la presencia de iones de Cu¹⁺ modificados en la capa superficial, atribuidas a la actividad redox que probablemente conduce a la formación de compuestos en diferentes estados de carga, debido a que los niveles de fermi del Cu₂O son menores que los del WO₃, de modo que los electrones de WO₃ pueden transferirse al Cu₂O, esto significa que los electrones tienen suficiente energía para reducir el cobre, otra posible razón de la reducción es que se ha demostrado que las densidades electrónicas y de espín dependen de la temperatura. En algunos casos, las energías de dichos orbitales son cercanas. Esto conduce a la transferencia intramolecular de electrones entre isómeros redox con diferentes distribuciones de carga en condiciones de equilibrio. Por otra parte, la existencia de cationes de cobre podría estar relacionada con la oxidación parcial de los átomos de cobre superficiales por exposición al aire (Ivanova et al., 2020). La concentración de átomos de cobre aumenta en la muestra que contiene rGO y esta adsorción elevada de cobre en la superficie del WO₃ se debe a las fases de carbono y metal fuertemente interconectados por lo cual se podría esperar una mayor concentración de cobre en la superficie del compuesto (Haiduk et al., 2022). Con la incorporación del rGO la diferencia de energía entre los picos de Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} de 20 eV se mantuvo constante; sin embargo, se observa un cambio en el pico Cu 2p_{3/2} a un nivel de energía más alto, mejorando aun su FWHM al incorporar rGO, así como se realizó un análisis en los porcentajes de composición del Cu¹⁺ y el Cu⁰ los cuales se muestran en la Tabla 7 obteniendo una relación baja al acoplar el rGO.

Figura 44
Espectros de fotoelectrones de rayos X de la señal Cu 2p correspondientes a las muestras 0.5Cu/WO₃ y 0.5Cu/6rGO-WO₃



Nota: Espectro de fotoelectrones de rayos X (XPS) correspondiente al análisis de las especies de cobre. Los picos característicos en las regiones de enlace Cu 2p revelan la presencia de estados de oxidación, como Cu¹⁺.

Figura 45
Espectros de fotoelectrones de rayos X de los compuestos 0.5Cu/WO₃ y 0.5Cu/6rGO-WO₃, deconvolución de las señales Cu 2p



Nota. En la figura se muestran las señales deconvolucionados de las señales Cu 2p. Este análisis permite identificar la coexistencia de especies metálicas y oxidadas, proporcionando información clave sobre las propiedades químicas y electrónicas del material.

Tabla 7
Análisis XPS para las muestras con cobre

Muestra	Energía de amarre (eV)				FWHM	
	Cu _{2p_{3/2}} Cu ¹⁺	Cu _{2p_{1/2}} Cu ¹⁺	Cu _{2p_{3/2}} Cu ⁰	Cu _{2p_{1/2}} Cu ⁰	Cu _{2p_{3/2}} Cu ¹⁺	Cu ⁰ /Cu ¹⁺ (%)
0.5Cu/WO₃	932.72	952.62	929.60	949.99	2.44	4.2/95.8
0.5Cu/6rGO-W	932.71	952.63	930.73	949.15	2.01	1.6/98.4

Nota. Energías de amarre de los compuestos 0.5Cu/WO₃ y 0.5Cu/6rGO-W, FWHM y porcentajes presentes de las especies Cu⁰ y Cu¹⁺.

5.5 Evaluación en la producción de hidrógeno.

5.5.1 Pruebas fotocatalíticas en el laboratorio con luz simulada

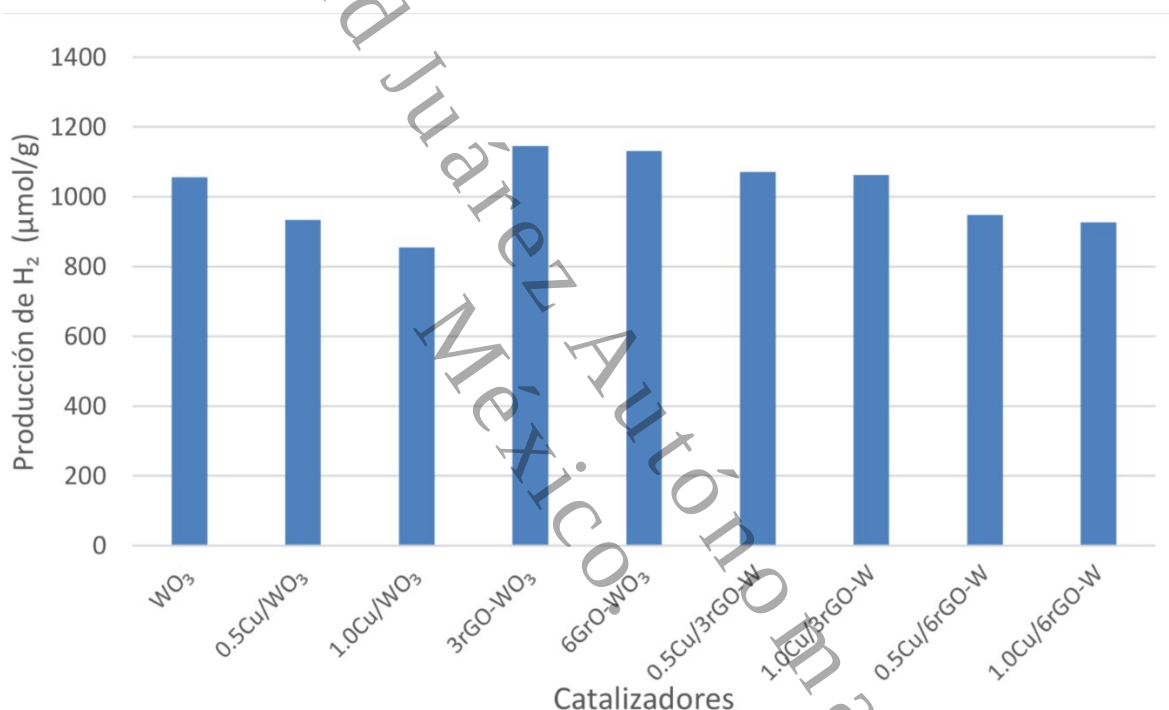
Las mediciones se realizaron por 5 h con intervalos de una hora para cada análisis, los resultados obtenidos del desempeño fotocatalítico en la producción de hidrógeno con luz simulada en el reactor de sistema continuo se presentan en la Figura 50, en la cual se puede ver claramente una diferencia significativa al agregar el Cu¹⁺ (0.5 y 1.0%) en forma de Cu₂O al WO₃ dando una disminución en su desempeño, por otra parte al agregar las cargas del rGO (3 y 6 %) al WO₃ muestran un aumento, atribuido a una actividad fotocatalítica mejorada principalmente por las formaciones de las interfaces el cual puede restringir eficientemente la recombinación de cargas fotogeneradas (Aguayo & Murrieta, 2010).

Para las diferentes configuraciones de Cu¹⁺ y rGO que se analizaron, la carga de 0.5% de Cu¹⁺ y 3% de grafeno fue las muestra que mejor desempeño obtuvo y el material con mayor desempeño de todos fue el 3rGO-WO₃ por encima de los valores del semiconductor WO₃ y de su variante 6rGO-WO₃, debido a la profundidad de penetración de la luz visible en el material y claramente vemos que al agregar el Cu¹⁺ causa una disminución en su desempeño y desfavorece la producción del hidrógeno, esto podría deberse a que dichos compósitos se encuentran con una afinidad hacia el

rango de la luz visible, el cual es uno de los efectos que aporta el Cu^{+1} , esto se puede confirmar con la espectroscopía de uv-vis. Cabe recordar que las reacciones estuvieron condicionadas a una lámpara de 300 W con espectro de radiación similar a la luz solar y línea de emisión principal de uv-A $\lambda=365$ nm por lo cual se pueden encontrar variaciones con los análisis realizados con luz solar.

Figura 46

Desempeño en la producción de hidrógeno con luz simulada en reactor con sistema continuo al cromatógrafo



Nota. Esta grafica representa la producción de hidrógeno en reacciones por 5 horas y las cantidades se expresan en $\mu\text{mol/g}$.

5.5.2 Pruebas fotocatalíticas en el concentrador solar cilíndrico parabólico.

En la Figura 51 se muestran los resultados obtenidos de las evaluaciones de los catalizadores en el CSCP en el que se observa que al acoplar rGO al WO_3 presenta una disminución en el desempeño fotocatalítico, probablemente a un estrechamiento en la carga espacial y la profundidad de penetración de la luz visible en el WO_3 la cual supera significativamente la capa de la carga espacial, lo que conduce a una tasa de recombinación de cargas. La diferencia entre las concentraciones (3 y 6 %) se debe a

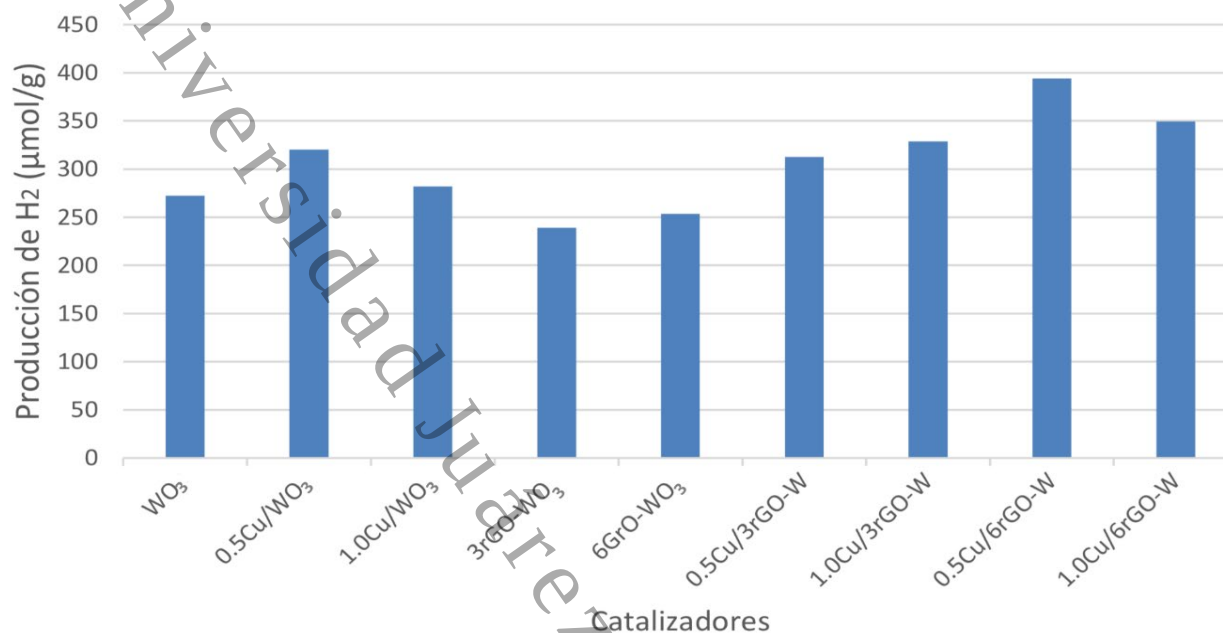
que a una mayor concentración de rGO existe un mayor transporte electrónico que es inyectado a la banda de conducción del WO_3 para una eficiente separación de pares electrón-huecos, por ello que las muestras con mayor carga de rGO presenta un mayor desempeño fotocatalítico en el espectro de la luz solar (Tahir et al., 2018), (Tie et al., 2018).

Al impregnar al WO_3 con Cu^{+1} exhibieron una absorción de luz visible mejorada y una recombinación de carga reducida debido al efecto de transferencia de carga interfacial entre el Cu_2O y WO_3 , aumentando la capacidad de producción del H_2 con una diferencia significativa entre el 0.5 y 1.0 % de Cu^{+1} atribuido a una menor predisposición en la oxidación del cobre, formando Cu_2O como confirman los análisis XPS en la superficie del compuesto ya que son termodinámicamente inestables, dando una baja actividad fotocatalítica a mayor cantidad (Shi et al., 2020).

La producción de hidrógeno aumenta al acoplar rGO e impregnar el Cu^{+1} al WO_3 principalmente para el compuesto con concentraciones de 6 y 0.5 % respectivamente (0.5Cu/6rGO- WO_3), manteniendo una ventaja respecto a sus otras variaciones atribuido a la generación de nuevos niveles de energía dentro de la estructura del WO_3 que promueven la absorción de luz visible aumentando su capacidad de reducción del H^+ (Alshabander, 2020). Por otra parte el rGO aumenta el área superficial como lo confirma el BET además de ser un excelente aceptor de electrones, lo que permite que los electrones foto inducidos se transfieran rápidamente desde la banda de conducción del WO_3 a su superficie (Ramesh et al., 2021).

Figura 47

Desempeño en la producción de hidrógeno en el concentrador solar



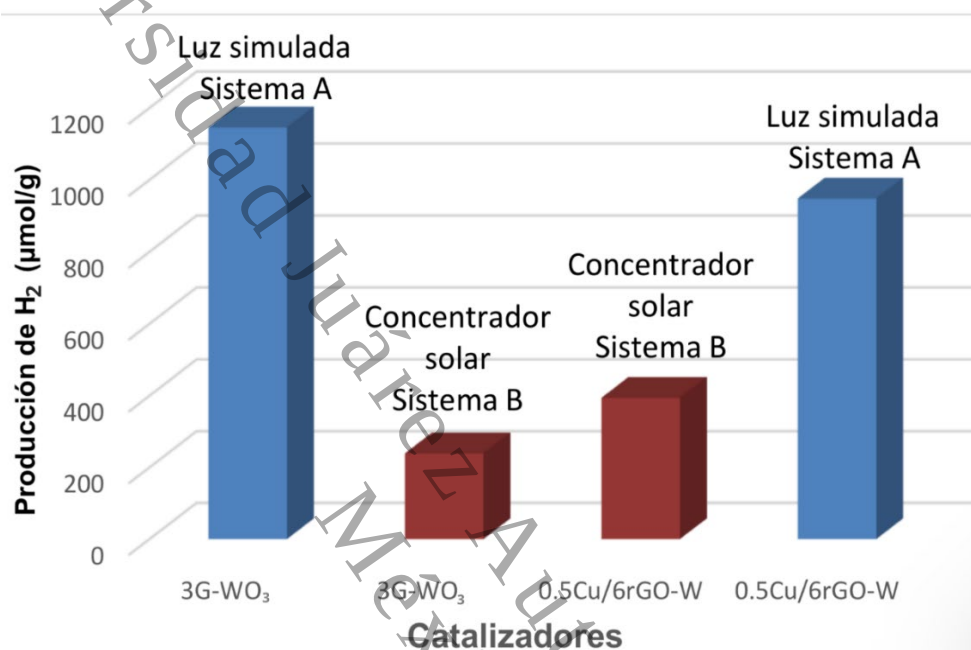
Nota. Esta grafica representa la producción de hidrógeno en el CSCP en reacciones por 5 horas y las cantidades se expresan en μmol/g.

En la Figura 52 se muestran los catalizadores que mejor desempeño mostraron en la evaluación fotocatalítica tanto en el reactor conectado a un sistema continuo al cromatógrafo con fuente de luz simulada (color azul, sistema A) y el proceso que se realizó en el concentrador solar (color rojo, sistema B), para el catalizador 3rGO-WO₃ presenta una producción de 1145 μmol/g en el sistema A, mientras que en el sistema B fue el que peor desempeño presentó, así mismo el catalizador que mejor desempeño presentó en el sistema B fue el 0.5Cu/6rGO-WO₃ con 394 μmol/g mientras que el comportamiento de este material en el sistema A fue uno de los más bajos (penúltimo lugar). Cabe resaltar que entre cada sistema existe una diferencia significativa que involucra diferentes variables en el entorno de la evaluación y de la medición, uno se trató en un sistema continuo en el que el volumen total de trabajo era más pequeño comparado con el que se manejó en el sistema B en el que fue sujeto a diferentes tipos de conexiones, diferente transporte del gas captado, así como la transferencia del mismo al sistema montado en el cromatógrafo, cabe mencionar que el hidrógeno puede difundirse por las paredes de los diferentes materiales, siendo esta una de las posibles

causas por las cuales en el transcurso del proceso se pudo haber perdido cierta concentración del hidrógeno (Shu et al., 2022), El sistema B se trata de una planta piloto experimental a escala construida en este proyecto.

Figura 48

Comparación del compuesto con mayor desempeño para cada sistema



Nota. Esta imagen hace una comparación de ambos sistemas evaluados (luz simulada y solar). Se muestra el desempeño del material con mayor producción y el que menor actividad muestra para ambos sistemas

En la Tabla 8 se muestran comparaciones del desempeño en la producción de hidrógeno reportados por diferentes autores, los cuales presentan configuraciones diferentes de materiales con el WO₃ como material común de soporte, esta comparación se hace posible de acuerdo a las condiciones en la que los materiales fueron evaluados, ya que se evaluaron en condiciones parecidas a este trabajo, cabe mencionar que en dichas evaluaciones hay diferentes variables como el equipo de medición, volumen del sistema, el reactor fotocatalítico etc. Se relaciona la producción de hidrógeno en $\mu\text{mol/g}$ para una mejor visualización y podemos ver que nuestro material con luz simulada presenta ventajas significativas y supera a la mayoría de los trabajos tomando en cuenta que para algunos participantes fueron evaluados con mayor energía en la región del ultravioleta, además que Muhammad Bilal utiliza agentes de sacrificios como Na₂S y Na₂SO₃ aumentando aún más sus costos. De igual

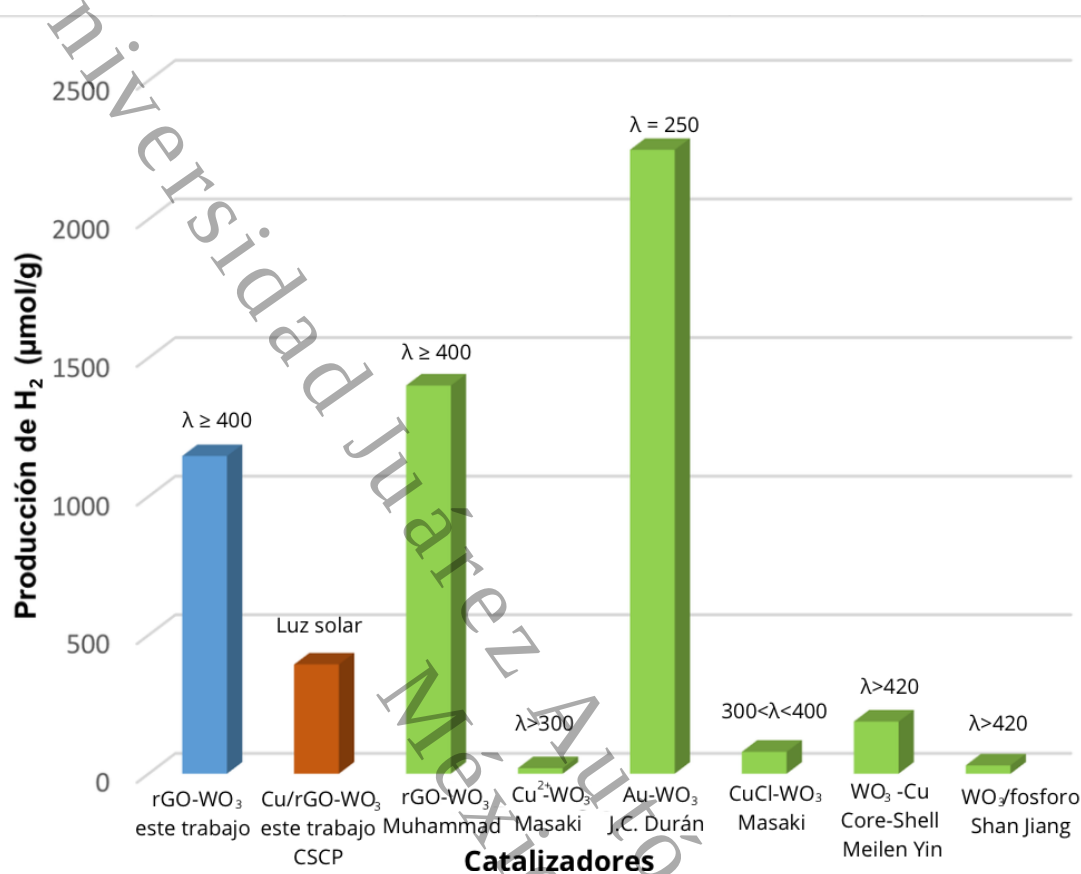
forma el valor obtenido de la producción de H₂ por parte del concentrador solar se encuentra por encima de los demás trabajos con excepción del compuesto que contiene Au y que además se evaluó en el rango 250 nm. En la Figura 53 se visualiza de una manera clara la comparación entre estos materiales.

Tabla 8
Comparación en el desempeño fotocatalítico en la producción de hidrógeno

Compuesto	Masa del catalizador (mg)	Volumen (mL)	Tiempo de reacción (h)	Producción de H ₂ (μmol/g)	Longitud de onda (λ en nm)	Referencia
rGO-WO ₃	60	200	5	1146	λ > 365	Este trabajo con luz simulada
Cu/rGO-WO ₃	165	550	5	394	Luz solar	Este trabajo en CSCP
rGO-WO ₃	30	100	5	1400	≥400	(Tahir et al., 2018)
Cu ²⁺ -WO ₃	200	200	5	20	λ > 300	(Takagi et al., 2020)
Au-WO ₃	100	200	5	2250	250	(Angel & Zanella, 2020)
CuCl/WO ₃	200	200	5	79	300 < λ < 400	(Takagi et al., 2020)
WO ₃ @Cu core-shell	500	250	5	188	λ >420	(Yin et al., 2019)
WO ₃ /fosforo rojo	50	50	5	30	λ >420	(Jiang et al., 2021)

Nota. Esta tabla presenta diversos estudios realizados en condiciones similares a las de este trabajo, lo que permite comparar los resultados obtenidos en la producción de hidrógeno.

Figura 49
Comparación en el desempeño fotocatalítico en la producción de hidrógeno



Nota. Esta gráfica muestra la comparación y relevancia de este trabajo con respecto a diferentes trabajos reportados en la literatura.

Los resultados fueron satisfactorios para los materiales sintetizados y evaluados en este trabajo, tanto en la evaluación simulada como los evaluados en el concentrador solar, los resultados fueron congruentes con las diferentes cargas de Cu⁺ y rGO. El efecto que mostró el incorporar el Cu⁺ en luz simulada fue una disminución en el desempeño, mientras que el evaluado en el CSCP mostró mejoras, esto claramente debido a una afinidad hacia la luz visible por parte de la luz solar. En la incorporación del rGO para el sistema de luz simulada aumentó su desempeño mientras que para el CSCP hubo una disminución la cual mencionamos que se debió a un impedimento en la profundidad de penetración de la luz visible en el WO₃. Dichos efectos se ven reflejados con las diferentes configuraciones de los catalizadores, teniendo el mismo efecto para cada uno de ellos.

CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó la síntesis de un compuesto en base a WO_3 por el método hidrotérmico el cual posteriormente se le acopló el óxido de grafeno reducido, este previamente obtenido por el método de Hummers modificado, posteriormente se impregnó con Cu^{+1} para formar un compuesto capaz de aumentar su sensibilidad en el rango de la luz visible, con una capacidad de aumentar su transporte electrónico, reducir la recombinación de cargas y posteriormente se evaluaron en la producción de hidrógeno mediante la división de la molécula del agua tanto en un ambiente controlado de laboratorio con luz simulada, así como su evaluación en un sistema de concentrador solar en una planta piloto construida en este proyecto la cual estuvo sujeto a diferentes complicaciones de maniobra y transporte del gas obtenido ya que fue uno de los mayores retos en este proyecto debido a la alta difusividad del hidrógeno. De los resultados obtenidos:

Se obtuvieron resultados esperados al acoplar el rGO y el Cu^{+1} , ya que aumentan la capacidad de absorción en el rango de la luz visible significativamente, agregando cargas extras y niveles energéticos en la superficie del material propiciando a un mejor desempeño fotocatalítico. La fase monoclinica del WO_3 se confirmó con la técnica de DRX y se logró obtener óxido de grafeno multicapa confirmado con Raman, acercándonos de esa manera a las propiedades de transporte electrónico del grafeno que nos permita un mejor desempeño en la producción de hidrógeno. Por otra parte, se confirmó con FESEM un favorecimiento al incorporar el Cu^{+1} con una distribución homogénea del tamaño de las partículas con fragmentos más pequeñas respecto al WO_3 por sí solo, lo cual propicia una mayor área de contacto, lo que se refleja en un aumento en la producción de hidrógeno.

La interacción del WO_3 con el rGO se confirmaron en los espectros EDS al variar los porcentajes de oxígeno y se confirman las cantidades en % en masa en los compuestos que fueron acoplados. Debido a los resultados obtenidos en los análisis podemos decir que los materiales se tratan de compósitos ya que se encuentran de tal manera que no afectan la red cristalina del WO_3 y estas se encuentran solo en la superficie de esta. Esto lo demostró los espectros XPS en los cuales indican la

formación de óxido de cobre (Cu_2O) en la superficie. La incorporación del rGO propicia a un aumento en la formación de Cu_2O por las fases del carbono y metal, por lo que se logra tener un material compuesto de diferentes bandas que permitieron una disminución en las recombinaciones de cargas y un aumento en el transporte electrónico para la reducción en la obtención del hidrógeno.

Los resultados obtenidos en este estudio indican que se obtuvieron compuestos capaces de llevar a cabo la reacción de reducción del agua debido al mejoramiento de sus propiedades texturales, morfológicas, ópticas y químicas las cuales se vieron reflejadas en el desempeño fotocatalítico en condiciones controladas de laboratorio con luz simulada y en el concentrador solar, teniendo un mayor desempeño por encima de cuatro autores y presentando ventajas con dos autores que evaluaron su material con mayor energía (ultravioleta) y utilizando agentes de sacrificios costosos. La diferencia de la cantidad en producción de H_2 entre las dos evaluaciones que se realizó (luz simulada y en el CSCP) se debe a pérdidas en el concentrador solar y en el transporte del H_2 hacia el equipo de análisis; sin embargo, el CSCP podría ser una opción para futuros sistemas de fotorreactores en la evaluación de materiales para la producción de hidrógeno en la división de la molécula del agua.

RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

- Se sugiere realizar pruebas con diferentes metales de transición como es el Pt en los sistemas de luz simulada como en el concentrador solar, ya que se trata de un metal altamente fotoactivo que permite una transferencia eficiente de electrones.
- Acoplar los compósitos con grafeno comercial y evaluar su desempeño fotocatalítico, ya que al tratarse de un material de pocas capas aumentaría el transporte electrónico y aumentaría la producción de hidrógeno.
- Realizar la síntesis del rGO a pH 2, 4 y 6 con la finalidad de analizar las separaciones entre capa y capa de grafeno los cuales juegan un papel importante en la fotoactividad de los compósitos.
- Realizar vacío con una bomba al sistema después de realizar la carga de la mezcla con el catalizador, para eliminar eficientemente los pequeños volúmenes de aire y no sobre presionar el sistema al generar el hidrógeno, ya que se realizaba con jeringas de 60 mL.
- Implementar un nanómetro digital al sistema para una mejor visualización de los cambios en la presión y así mantener un monitoreo constante de la presión en todo momento para descartar fallas en la foto-evaluación.
- Se recomienda utilizar y mejorar el dispositivo construido para la transferencia de hidrógeno, empezando por cambiar la jeringa por una más pequeña y disminuir el mayor volumen posible para evitar contaminación por aire.

REFERENCIAS

- Adhikari, S., Sarath Chandra, K., Kim, D. H., Madras, G., & Sarkar, D. (2018). Understanding the morphological effects of WO₃ photocatalysts for the degradation of organic pollutants. *Advanced Powder Technology*, 29(7), 1591–1600. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.03.024>
- Aguayo, A., & Murrieta, G. (2010). Estudio de primeros principios de la estructura cristalina y electrónica del WO₃. *Superficies y Vacío*, 23, 119–122.
- AL-Rousan, N., Isa, N. A. M., & Desa, M. K. M. (2018). Advances in solar photovoltaic tracking systems: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(January), 2548–2569. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.077>
- Alshabander, B. M. (2020). Copper (II) -doped WO₃ nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity against gram-positive and gram-negative bacteria. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 0(0), 1–5. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1749075>
- Angel, R. Del, & Zanella, R. (2020). An alternative method for the synthesis of functional Au / WO₃ materials and their use in the photocatalytic production of hydrogen. *Catalysis Today*, September, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.018>
- Ansari, S., Ansari, M. S., Satsangee, S. P., & Jain, R. (2019a). WO₃ decorated graphene nanocomposite based electrochemical sensor: A prospect for the detection of anti-anginal drug. *Analytica Chimica Acta*, 1046, 99–109. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.028>
- Ansari, S., Ansari, M. S., Satsangee, S. P., & Jain, R. (2019b). WO₃ decorated graphene nanocomposite based electrochemical sensor: A prospect for the detection of anti-anginal drug. *Analytica Chimica Acta*, 1046, 99–109. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.028>
- Askari, M. B., Tavakoli Banizi, Z., Seifi, M., Bagheri Dehaghi, S., & Veisi, P. (2017). Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO₂ nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO₂/MWCNT nanocomposite. *Optik*, 149, 447–454. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.09.078>
- Askeland, D. R. (1998). Ciencia e Ingeniería de los materiales. In Thomson (Ed.), *Ciencia e ingeniería de los materiales* (3ra ed.).
- Budhiraja, R. P. (2004). *SEPARATION CHEMISTRY* (NEW AGE IN).
- Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). *Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation*. 6503–6570.
- Cheng, X. F., Leng, W. H., Liu, D. P., Zhang, J. Q., & Cao, C. N. (2007). Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO₃ photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light. *Chemosphere*, 68(10), 1976–1984. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.010>
- Christou, K., Louloudakis, D., Vernardou, D., Katsarakis, N., & Koudoumas, E. (2015). *One-pot synthesis of WO₃ structures at 95 ° C using HCl*. 520–526. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3459-5>
- Chu, X., Hu, T., Gao, F., Dong, Y., Sun, W., & Bai, L. (2015). Gas sensing properties of graphene-WO₃ composites prepared by hydrothermal method. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 193(C), 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.011>
- Condon, J. B. (2006). Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. In *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>
- Craig F. Bohren, E. E. C. (2006). *Fundamentals of Atmospheric Radiation* (J. W. & Sons (ed.)).
- Cullity, B. D. (1956). *Elementos de difracción de rayos X* (Addison).

- Deepa, B., & Rajendran, V. (2018). Nano-Structures & Nano-Objects Pure and Cu metal doped WO_3 prepared via co-precipitation method and studies on their structural , morphological , electrochemical and optical properties. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.06.005>
- Durruthy, M. J. Y. (2014). *Photoluminescence in $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ferroelectric ceramic system*. 05, 0–6. <https://doi.org/10.1063/1.4885762>
- Ebrazeh, S., & Sheikholeslami, M. (2020). Applications of nanomaterial for parabolic trough collector. *Powder Technology*, 375, 472–492. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.005>
- Fendrich, M. A., Quaranta, A., Orlandi, M., Bettonte, M., & Miotello, A. (2019). Solar Concentration for Wastewaters Remediation : A Review of Materials and Technologies. *Applied Sciences*. <https://doi.org/10.3390/app9010118>
- Feng, S., & Li, G. (2017). Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In R. X. and Y. Xu (Ed.), *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (Second edi, pp. 73–104). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5>
- Fernandez-Ibanez, P., McMichael, S., Rioja Cabanillas, A., Alkharabsheh, S., Tolosana Moranchel, A., & Byrne, J. A. (2021). New trends on photoelectrocatalysis (PEC): nanomaterials, wastewater treatment and hydrogen generation. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 34, 100725. <https://doi.org/10.1016/J.COCHE.2021.100725>
- Francis, T. and. (2008). *HYDROGEN FUEL: Production, Transport and Storage* (R. B. Gupta (ed.)).
- Fu, L., Xia, T., Zheng, Y., Yang, J., Wang, A., & Wang, Z. (2015). Preparation of WO_3 -reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic property. *Ceramics International*, 41(4), 5903–5908. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.022>
- Fujishima, A. K. H. (1972). *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. 238, 37–38.
- Gavrilyuk, A. (2013). *Hydrogen energy for beginners* (T. and Francis (ed.)). PAN STANFORD.
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, surface area and porosity: Second edition* (p. , 1-313). [https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Courses/AdvancedMaterialsThermodynamics/Books/S. J. Gregg, Kenneth S.W. Sing - Adsorption, surface area, and porosity-Academic Press \(1982\).pdf](https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Courses/AdvancedMaterialsThermodynamics/Books/S. J. Gregg, Kenneth S.W. Sing - Adsorption, surface area, and porosity-Academic Press (1982).pdf)
- Gupta, S. P., Nishad, H. H., Chakane, S. D., Gosavi, S. W., Late, D. J., & Walke, P. S. (2020). Phase transformation in tungsten oxide nanoplates as a function of post-annealing temperature and its electrochemical influence on energy storage. *Nanoscale Advances*, 2(10), 4689–4701. <https://doi.org/10.1039/d0na00423e>
- Habibollahzade, A., Gholamian, E., & Ahmadi, P. (2018). Multi-criteria optimization of an integrated energy system with thermoelectric generator , parabolic trough solar collector and electrolysis for hydrogen production Organic Rankine cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.143>
- Haiduk, Y., Khort, A., Lapitskaya, V., Kuznetsova, T., Moskovskikh, D., Savitsky, A., Lapchuk, N., Makhavikou, M., & Pankov, V. (2022). WO_3 -graphene-Cu nanocomposites for CO , NO_2 and acetone gas sensors. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 29(February), 100824. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100824>
- Hameed, A., Gondal, M. A., & Yamani, Z. H. (2004). *Effect of transition metal doping on photocatalytic activity of WO_3 for water splitting under laser illumination : role of 3d-orbitals*. 5, 715–719. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.09.002>
- Hernandez, M., & Cedeño, L. (2014). *Caracterizacion de Catalizadores* (CreateSpac).
- Herrmann, J. (1999). *Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of*

- various types of aqueous pollutants. 53, 115–129.
- Hossain, S., Chu, W. S., Lee, C. S., Ahn, S. H., & Chun, D. M. (2019). Photocatalytic performance of few-layer Graphene/ WO_3 thin films prepared by a nano-particle deposition system. *Materials Chemistry and Physics*, 226(January), 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.026>
- Ismail, A. A., & Bahnemann, D. W. (2014). Solar Energy Materials & Solar Cells Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis : A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 85–101. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.04.037>
- Ivanova, T. M., Maslakov, K. I., Sidorov, A. A., Kiskin, M. A., Linko, R. V., Savilov, S. V., Lunin, V. V., & Eremenko, I. L. (2020). XPS detection of unusual Cu(II) to Cu(I) transition on the surface of complexes with redox-active ligands. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 238(June), 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.06.010>
- Jiang, S., Cao, J., Guo, M., Cao, D., Jia, X., Lin, H., & Chen, S. (2021). Novel S-scheme WO_3/RP composite with outstanding overall water splitting activity for H_2 and O_2 evolution under visible light. *Applied Surface Science*, 558(April), 149882. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149882>
- Johra, F. T., Lee, J. W., & Jung, W. G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>
- Joy, D. C. (2019). Scanning Electron Microscopy: Theory, History and Development of the Field Emission Scanning Electron Microscope. *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy: Volume I: Volume II*, 1–2, 1–6. <https://doi.org/10.1002/9781118663233.ch1>
- Joy, J., Mathew, J., & George, S. C. (2018). Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(10), 4804–4817. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.099>
- Kaur, J., Anand, K., Kohli, N., Kaur, A., & Singh, R. C. (2018). Temperature dependent selective detection of hydrogen and acetone using Pd doped WO_3 /reduced graphene oxide nanocomposite. *Chemical Physics Letters*, 701, 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.04.049>
- Kavitha, V. S., Biju, V., Gopchandran, K. G., Praveena, R., Jayasankar, C. K., Mekprasart, W., Boonyarattanakalin, K., Pecharapa, W., & Pillai, V. P. M. (2023). Tailoring the Emission Behavior of WO_3 Thin Films by Eu^{3+} Ions for Light-Emitting Applications. *Nanomaterials*, 13(1), 1–20. <https://doi.org/10.3390/nano13010007>
- Ke, J., Zhou, H., Liu, J., Zhang, Z., Duan, X., & Wang, S. (2019). Enhanced light-driven water splitting by fast electron transfer in 2D/2D reduced graphene oxide/tungsten trioxide heterojunction with preferential facets. *Journal of Colloid and Interface Science*, 555, 413–422. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.008>
- Kennedy, J., Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P. R., Bouleghlimat, E., & Issarapanacheewin, S. (2018). Hydrogen generation by photocatalytic reforming of potential biofuels: Polyols, cyclic alcohols, and saccharides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356, 451–456. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.01.031>
- Krijn P. de Jong. (2018). *Synthesis of Solid Catalysts* (WILEY-VCH). Inorganic Chemistry and catalysis Utrecht University.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). *Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. 735–758.
- Lopez, R., & Gomez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol – gel and commercial TiO_2 : a comparative study. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>

- Luxmi, V., & Kumar, A. (2019). Materials Science in Semiconductor Processing Enhanced photocatalytic performance of m-WO₃ and m-Fe-doped WO₃ cuboids synthesized via sol-gel approach using egg albumen as a solvent. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 104(May), 104690. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104690>
- Ma, G., Lu, J., Meng, Q., Lv, H., Shui, L., Zhang, Y., Jin, M., Chen, Z., Yuan, M., Nötzel, R., Wang, X., Wang, C., & Liu, J. (2018). *Applied Surface Science Synergistic effect of Cu-ion and WO₃ nanofibers on the enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B and aniline solution*. 451, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.236>
- Madhuri, S. (2015). *GRAPHENE* (T. Ashutosh (ed.); Wiley).
- Marines, L. R. (2017). *Grafeno, el material del futuro Síntesis y propiedades*. 1–7.
- Mehta, S. S., Nadargi, D. Y., Tamboli, M. S., & Alshahrani, T. (2021). RGO / WO₃ hierarchical architectures for improved H₂S sensing and highly efficient solar - driving photo - degradation of RhB dye. *Scientific Reports*, 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84416-1>
- Miller, J. M. (2009). *Digital Encyclopedia of Applied Physics* (WILEY (ed.); Issue Ic, pp. 1055–1102).
- Osmari, T. A., Petrolini, D. D., Lopez-Castillo, A., Henrique de Moraes, L., Zanchet, D., Sainna, M. A., Willock, D., Gallo, J. M. R., dos Santos, J. B. O., & Bueno, J. M. C. (2024). Size-dependent effects of Cu^o nanoparticles on electronic properties and ethanol dehydrogenation catalysis via Cu⁺-O-Cu⁺ species. *Materials Today Chemistry*, 41, 102318. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2024.102318>
- Pagliaro, M., & Athanasios, G. (2012). Solar Hydrogen Fuel of the Future. In *Catalysis from A to Z*. The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1002/9783527809080.cataz15401>
- Paul, A., & Kurian, M. (2023). Catalytic applications of carbon dots. *Carbon Dots in Analytical Chemistry: Detection and Imaging*, 337–344. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98350-1.00010-4>
- Peñuela-MesaG. (2016). *Destoxificación solar de aguas mediante la fotocátalisis o fotosensibilización*. 24–28.
- Polo Díez, L. M. (2002). *Fundamentos de cromatografía* (DEXTRA).
- Prabhu, S., Cindrella, L., Joong Kwon, O., & Mohanraju, K. (2017). Superhydrophilic and self-cleaning rGO-TiO₂ composite coatings for indoor and outdoor photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 169(February), 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.023>
- Prabhu, S., Manikumar, S., Cindrella, L., & Kwon, O. J. (2018). Charge transfer and intrinsic electronic properties of rGO-WO₃ nanostructures for efficient photoelectrochemical and photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 74(August 2017), 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.041>
- Ramesh, K., Gnanavel, B., & Shkir, M. (2021). Enhanced visible light photocatalytic degradation of bisphenol A (BPA) by reduced graphene oxide (RGO)–metal oxide (TiO₂, ZnO and WO₃) based nanocomposites. *Diamond and Related Materials*, 118(May), 108514. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108514>
- Raval, N., Maheshwari, R., Kalyane, D., Youngren-ortiz, S. R., Chougule, M. B., & Tekade, R. K. (2019). Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development. In *Basic Fundamentals of Drug Delivery*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8>
- REN21. (2022). Renewables 2022 Global Status. In *Ren21(2022)*. <https://www.ren21.net/gsr-2022/>
- Rubinson, K., & rubison Judith. (2001). *Analisis Instrumental-Pearson Publications Company* (Pearson Ed).
- Rubio, M. I. M., Rodr, S. M., Alarc, D., & Fern, P. (2004). *Engineering of solar photocatalytic collectors a*

- n. 77, 513–524. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.020>
- Sandil, D., Srivastava, S., Malhotra, B. D., Sharma, S. C., & Puri, N. K. (2018). Biofunctionalized tungsten trioxide-reduced graphene oxide nanocomposites for sensitive electrochemical immunosensing of cardiac biomarker. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.293>
- Sato, M., Konomi, M., Tamochi, R., & Ishikawa, T. (2019). Development of FE-SEM Technologies for Life Science Fields. *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy: Volume I: Volume II, 1–2*, 25–51. <https://doi.org/10.1002/9781118663233.ch3>
- Sengupta, M., Habte, A., Wilbert, S., Gueymard, C., & Remund, J. (2021). Best Practices Handbook for the Collection and Use of Solar Resource Data for Solar Energy Applications: Third Edition. *Nrel/Tp-5D00-77635, April 2021*, 348. www.nrel.gov/publications/%0Ahttps://www.osti.gov/servlets/purl/1778700/
- Serafin, J., Kusiak-Nejman, E., Wanag, A., Morawski, A. W., & Llorca, J. (2021). Hydrogen photoproduction on TiO₂-reduced graphene oxide hybrid materials from water-ethanol mixture. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418(May). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113406>
- Shahzeydi, A., Ghiaci, M., Jameie, L., & Panjepour, M. (2019). Immobilization of N-doped carbon porous networks containing copper nanoparticles on carbon felt fibers for catalytic applications. *Applied Surface Science*, 485(August 2018), 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.205>
- Sharma, R., Almáši, M., Nehra, S. P., Rao, V. S., Panchal, P., Paul, D. R., Jain, I. P., & Sharma, A. (2022). Photocatalytic hydrogen production using graphitic carbon nitride (GCN): A precise review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168, 112776. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112776>
- Shi, R., Zhang, Z., & Luo, F. (2020). N-doped graphene-based CuO/WO₃/Cu composite material with performances of catalytic decomposition 4-nitrophenol and photocatalytic degradation of organic dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 121(June), 108246. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108246>
- Shu, Z., Lei, G., Liu, Z., Liang, W., Zheng, X., Ma, J., Lu, F., & Qian, H. (2022). Motion trajectory prediction model of hydrogen leak and diffusion in a stable thermally-stratified environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(3), 2040–2049. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.10.103>
- Siang, T. J., Singh, S., Omoregbe, O., Bach, L. G., Phuc, N. H. H., & Vo, D. V. N. (2018). Hydrogen production from CH₄ dry reforming over bimetallic Ni–Co/Al₂O₃ catalyst. *Journal of the Energy Institute*, 91(5), 683–694. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2017.06.001>
- Skoog, D. (2005). *No fundamentos de química analítica* (Thomsom (ed.)).
- Skoog, D., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2009). Principios de Analisis Intrumental. In *Cengage learning*.
- Song, Y., Kim, Y. J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., J-h, A., Hong, B. H., & Ijima, S. (2015). *Graphene* (Vol. 8). <https://doi.org/10.1038/news.2009.367>
- Subramanyam, P., Meena, B., & Sinha, G. N. (2019). Decoration of plasmonic Cu nanoparticles on WO₃ / Bi₂S₃ QDs heterojunction for enhanced photoelectrochemical water splitting ScienceDirect Decoration of plasmonic Cu nanoparticles on WO₃ / Bi₂ S₃ QDs heterojunction for enhanced photoelectrochemical wat. *International Journal of Hydrogen Energy*, June. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.168>
- Szilágyi, I. M., Fórizs, B., Rosseler, O., Szegedi, Á., Németh, P., Király, P., Tárkányi, G., Vajna, B., Varga-Josepovits, K., László, K., Tóth, A. L., Baranyai, P., & Leskelä, M. (2012). WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. *Journal of Catalysis*, 294, 119–127.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.013>

- Tahir, & Batool, A. (2022). Recent development in sustainable technologies for clean hydrogen evolution: Current scenario and future perspectives. In *Sustainable Materials and Green Processing for Energy Conversion* (pp. 97–130). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822838-8.00008-9>
- Tahir, M. B., Nabi, G., & Khalid, N. R. (2018). Enhanced photocatalytic performance of visible-light active graphene-WO₃ nanostructures for hydrogen production. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 84(January), 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.05.006>
- Takagi, M., Kawaguchi, M., & Yamakata, A. (2020). Enhancement of UV-responsive photocatalysts aided by visible-light responsive photocatalysts: Role of WO₃ for H₂ evolution on CuCl. *Applied Catalysis B, Environmental*, 118333. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118333>
- Tanveer, M., & Tezcanli, G. (2013). Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors : Review of design and operational parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24, 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.053>
- Thirunavukkarasu, V., & Cheralathan, M. (2020). An experimental study on energy and exergy performance of a spiral tube receiver for solar parabolic dish concentrator. *Energy*, 116635. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116635>
- Tian, L., Ye, L., Liu, J., & Zan, L. (2012). Solvothermal synthesis of CNTs-WO₃ hybrid nanostructures with high photocatalytic activity under visible light. *Catalysis Communications*, 17, 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.023>
- Tie, L., Yu, C., Zhao, Y., Chen, H., Yang, S., Sun, J., Dong, S., & Sun, J. (2018). Fabrication of WO₃ nanorods on reduced graphene oxide sheets with augmented visible light photocatalytic activity for efficient mineralization of dye. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.176>
- Toledo Camacho, S. Y., Rey, A., Hernández-Alonso, M. D., Llorca, J., Medina, F., & Contreras, S. (2018). Pd/TiO₂-WO₃ photocatalysts for hydrogen generation from water-methanol mixtures. *Applied Surface Science*, 455, 570–580. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.122>
- Tony, O. (2000). *Fundamentals of modern Uv-visible spectroscopy* (Primer (ed.)).
- Torrez, P. (2018). *Desarrollo de un tostador solar de cacao*. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- Türkaskan, B. E., Çelik, A. K., & Dalbeyler, A. (2022). *The Effect of Different Morphologies of WO₃ / GO Nanocomposite on Photocatalytic Performance*.
- Vargas, W. E. (2011). Light scattering and absorption by non homogeneous materials: The Kubelka-Munk model. *Optica Pura y Aplicada*, 44(1), 163–183.
- Veksha, A., Wang, Y., Foo, J. W., Naruse, I., & Lisak, G. (2023). Defossilization and decarbonization of hydrogen production using plastic waste: Temperature and feedstock effects during thermolysis stage. *Journal of Hazardous Materials*, 452, 131270. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.131270>
- Vinila, S. (2014). X-Ray Diffraction Analysis of Nano Crystalline Ceramic PbBaTiO₃. *Crystal Structure Theory and Applications*, 3, 57–65.
- Wang, B., Zhong, X., Xu, H., Zhang, Y., Cvelbar, U., & Ostrikov, K. (2022). Structure and Photoluminescence of WO₃-x Aggregates Tuned by Surfactants. *Micromachines*, 13(12), 1–16. <https://doi.org/10.3390/mi13122075>
- Xu, Liu, L., She, X., Mo, Z., Xu, Y., Huang, L., Song, Y., & Li, H. (2016). WO₃ nanorod photocatalysts decorated with few-layer g-C₃N₄ nanosheets: Controllable synthesis and photocatalytic mechanism research. *RSC Advances*, 6(83), 80193–80200. <https://doi.org/10.1039/c6ra12861k>

Yin, M., Huang, J., & Zhu, Z. (2019). Optik Fabrication novel $\text{WO}_3 @ \text{Cu}$ core-shell nanoparticles for high- efficiency hydrogen generation under visible light by photocatalytic water splitting. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 192(June), 162938. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.162938>

ANEXO

ANEXO A1

Con apoyo del grupo de investigación de fenómenos de transporte en la optimización del uso de la energía en sistemas dirigida por el Dr. Edgar Vicente Macías Melo y Dra. Karla María Aguilar Castro se desarrolló siguiendo una metodología de diseño estructurado basada en la abstracción. Este enfoque se centra en identificar la necesidad principal y las restricciones clave, para luego definir las condiciones de diseño y propuestas alternativas funcionales que respondan a esos requisitos. El proceso de diseño por abstracción implica trabajar de manera independiente en las distintas partes del sistema y, una vez finalizadas, integrarlas en un sistema. En la siguiente figura 1A se muestran las imágenes de la construcción del concentrador solar, la cual lleva como material de estructura principalmente aluminio.

Figura A1

Esquemas de la fabricación de un concentrador solar cilíndrico parabólico



Nota. Componentes de aluminio para la construcción de la parabola.

En la Figura A1.1 se muestran las imágenes del equipo finalizado, el sistema de seguimiento implementado para el concentrador solar se basó en considerar solo dos grados libertad. Los dos grados de libertad considera la pendiente A1.1 a) y el ángulo horario A1.1 b). Es importante tener en cuenta que la proyección del tubo absorbedor debe ir sobre la línea norte sur, es decir, con un ángulo azimutal de solamente 0° o 180° .

Ambos grados de libertad dan un movimiento que puede ser medido en grados sexagesimales. El primero de ellos se ajusta de acuerdo a la declinación la tierra y a la latitud de Cunduacán, Tabasco donde se pondrá el sistema de concentración solar ($L_{loc}=18.067222$, latitud Norte).

Con el fin de poder ajustar el sistema de concentración y posicionarlo se usan datos previamente calculados por el grupo de investigación de de fenómenos de transporte en la optimización del uso de la energía en sistemas, buscando la máxima concentración solar, se posiciona para todos los días del año, como se muestra en las Tablas A1 (datos de enero-marzo). En la primera columna se presenta el numero día, en la segunda columna se presenta el día y mes, en la tercera columna se presenta la declinación de la tierra y en la cuarta columna se presenta la pendiente.

Tabla A1
Pendiente del sistema de concentración solar por día, meses de enero a marzo

n	DD-MM	δ	β		n	DD-MM	δ	β		n	DD-MM	δ	β
1	01-ene	-23.1	-5.0		32	01-feb	-17.3	0.7		60	01-mar	-7.9	10.2
2	02-ene	-23.0	-4.9		33	02-feb	-17.1	1.0		61	02-mar	-7.5	10.6
3	03-ene	-22.9	-4.8		34	03-feb	-16.8	1.3		62	03-mar	-7.1	11.0
4	04-ene	-22.8	-4.7		35	04-feb	-16.5	1.6		63	04-mar	-6.7	11.3
5	05-ene	-22.7	-4.6		36	05-feb	-16.2	1.9		64	05-mar	-6.3	11.7
6	06-ene	-22.6	-4.5		37	06-feb	-15.9	2.2		65	06-mar	-6.0	12.1
7	07-ene	-22.5	-4.4		38	07-feb	-15.6	2.5		66	07-mar	-5.6	12.5
8	08-ene	-22.3	-4.3		39	08-feb	-15.3	2.8		67	08-mar	-5.2	12.9
9	09-ene	-22.2	-4.1		40	09-feb	-14.9	3.1		68	09-mar	-4.8	13.3
10	10-ene	-22.1	-4.0		41	10-feb	-14.6	3.5		69	10-mar	-4.4	13.7

11	11-ene	-21.9	-3.9	42	11-feb	-14.3	3.8	70	11-mar	-4.0	14.1
12	12-ene	-21.8	-3.7	43	12-feb	-14.0	4.1	71	12-mar	-3.6	14.4
13	13-ene	-21.6	-3.5	44	13-feb	-13.6	4.4	72	13-mar	-3.2	14.8
14	14-ene	-21.4	-3.4	45	14-feb	-13.3	4.8	73	14-mar	-2.8	15.2
15	15-ene	-21.3	-3.2	46	15-feb	-13.0	5.1	74	15-mar	-2.4	15.6
16	16-ene	-21.1	-3.0	47	16-feb	-12.6	5.5	75	16-mar	-2.0	16.0
17	17-ene	-20.9	-2.8	48	17-feb	-12.3	5.8	76	17-mar	-1.6	16.4
18	18-ene	-20.7	-2.6	49	18-feb	-11.9	6.2	77	18-mar	-1.3	16.8
19	19-ene	-20.5	-2.4	50	19-feb	-11.6	6.5	78	19-mar	-0.9	17.2
20	20-ene	-20.3	-2.2	51	20-feb	-11.2	6.9	79	20-mar	-0.5	17.6
21	21-ene	-20.1	-2.0	52	21-feb	-10.8	7.2	80	21-mar	-0.1	18.0
22	22-ene	-19.9	-1.8	53	22-feb	-10.5	7.6	81	22-mar	0.3	18.4
23	23-ene	-19.6	-1.6	54	23-feb	-10.1	8.0	82	23-mar	0.7	18.8
24	24-ene	-19.4	-1.3	55	24-feb	-9.7	8.3	83	24-mar	1.1	19.2
25	25-ene	-19.2	-1.1	56	25-feb	-9.4	8.7	84	25-mar	1.5	19.6
26	26-ene	-18.9	-0.9	57	26-feb	-9.0	9.1	85	26-mar	1.9	20.0
27	27-ene	-18.7	-0.6	58	27-feb	-8.6	9.4	86	27-mar	2.3	20.4
28	28-ene	-18.4	-0.3	59	28-feb	-8.3	9.8	87	28-mar	2.7	20.8
29	29-ene	-18.2	-0.1					88	29-mar	3.1	21.1
30	30-ene	-17.9	0.2					89	30-mar	3.5	21.5
31	31-ene	-17.6	0.5					90	31-mar	3.9	21.9

Figura A1.1
Esquemas del concentrador solar cilíndrico parabólico finalizado



Nota. En la figura se puede observar que el dispositivo cuenta con dos ejes de inclinación los cuales son de apoyo para el seguimiento solar manual.

ANEXO 2 Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis:	Estudio del compuesto Cu-WO ₃ /grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua en la producción de hidrógeno.
Autores	M.C.I. Aldo Kevin López Matus Dr. Rosendo López González
ORCID:	0009-0009-7901-9620 0000-0002-6850-8973
Resumen de la Tesis:	Se sintetizó el óxido de grafeno reducido por el método de Hummers usando como precursor el grafito. Se sintetizaron los compósitos de Cu/rGO-WO₃ con variaciones de rGO (3 y 6 % en masa) por el método hidrotérmico y se acopló el ion cobre (Cu⁺¹) (0.5 y 1.0 % en masa) por el método de impregnación (formando compuestos de Cu₂O), los cuales se llevaron a un tratamiento térmico a temperaturas de 550° C. como agentes precursores se utilizaron tungstato de sodio hidratado (Na₂WO₄H₂O y nitrato tri-hidratado de cobre (II) (Cu(NO₃)₂.3H₂O). Se caracterizaron los materiales por difracción de rayos X y microscopía Raman, los resultados indican presente la estructura monoclinica del WO₃ con un tamaño de cristalito constante sin presentar un cambio en la estructura al acoplar el ion Cu⁺¹ y el rGO. La absorbancia de los materiales se midió por espectrofotometría ultravioleta-visible y empleando la ecuación modificada de Kubelka-Munk se calcularon las brechas de energía obteniendo una disminución poco significativa al ser acoplados (Cu⁺¹ y el rGO) y presentó un aumento en la capacidad de absorber en el rango de luz visible atribuido a los subniveles energéticos creados en las bandas del semiconductor. Los resultados texturales por fisisorción mostraron un aumento en el área superficial especifica propiciado por el rGO y en

	el FESEM se mostró una distribución homogénea al incorporar el Cu^{+1}, además se confirmaron los porcentajes en masa de los materiales acoplados por EDS. Con estos análisis los resultados señalan una mejora en las propiedades ópticas, texturales y morfológicas de los compuestos, así como se confirma la obtención de compósitos ya que no se vio afectado la matriz del WO_3 y solo se formaron especies de Cu_2O en la superficie, como revela los análisis XPS. Se evaluó el desempeño fotocatalítico de los materiales con luz simulada en un reactor conectado a un sistema continuo en el laboratorio y se evaluaron en un concentrador solar cilíndrico que se construyó con un factor de concentración de 24. Los resultados fueron satisfactorios con un tiempo de reacción de 5 horas para ambos casos, con diferentes tendencias debido a la fuente de luz, para el sistema con luz simulada la mayor producción de H_2 fue de $1146 \mu\text{mol/g}$ correspondiente al 3rGO-WO_3 y para la evaluación en la luz solar la mayor producción fue de $394 \mu\text{mol/g}$ correspondiente al compuesto $0.5\text{Cu}/6\text{rGO-WO}_3$. Los resultados obtenidos en este trabajo superan por más del 500% respecto a otros trabajos que realizan la división de la molécula del agua por fotocatálisis.
Palabras claves de la Tesis:	Grafeno, Método de Hummers, Hidrotérmico, Hidrógeno, Concentrador solar.
Referencias citadas: Adhikari, S., Sarath Chandra, K., Kim, D. H., Madras, G., & Sarkar, D. (2018). Understanding the morphological effects of WO_3 photocatalysts for the degradation of organic pollutants. <i>Advanced Powder Technology</i>, 29(7), 1591–1600. https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.03.024 Aguayo, A., & Murrieta, G. (2010). Estudio de primeros principios de la estructura cristalina y electrónica del WO_3. <i>Superficies y Vacío</i>, 23, 119–122. AL-Rousan, N., Isa, N. A. M., & Desa, M. K. M. (2018). Advances in solar photovoltaic tracking systems: A review. <i>Renewable and Sustainable Energy Reviews</i>, 82(January), 2548–2569. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.077 Alshabander, B. M. (2020). Copper (II) -doped WO_3 nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity against gram-positive and gram-negative bacteria. <i>Inorganic and Nano-Metal Chemistry</i>, 0(0), 1–5. https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1749075 Angel, R. Del, & Zanella, R. (2020). An alternative method for the synthesis of functional Au / WO_3 materials and their use in the photocatalytic production of hydrogen. <i>Catalysis Today</i>,	

- September, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.018>
- Ansari, S., Ansari, M. S., Satsangee, S. P., & Jain, R. (2019a). WO₃ decorated graphene nanocomposite based electrochemical sensor: A prospect for the detection of anti-anginal drug. *Analytica Chimica Acta*, 1046, 99–109. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.028>
- Ansari, S., Ansari, M. S., Satsangee, S. P., & Jain, R. (2019b). WO₃ decorated graphene nanocomposite based electrochemical sensor: A prospect for the detection of anti-anginal drug. *Analytica Chimica Acta*, 1046, 99–109. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.028>
- Askari, M. B., Tavakoli Banizi, Z., Seifi, M., Bagheri Dehaghi, S., & Veisi, P. (2017). Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO₂ nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO₂/MWCNT nanocomposite. *Optik*, 149, 447–454. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.09.078>
- Askeland, D. R. (1998). Ciencia e Ingeniería de los materiales. In Thomson (Ed.), *Ciencia e ingeniería de los materiales* (3ra ed.).
- Budhiraja, R. P. (2004). *SEPARATION CHEMISTRY* (NEW AGE IN).
- Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). *Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation*. 6503–6570.
- Cheng, X. F., Leng, W. H., Liu, D. P., Zhang, J. Q., & Cao, C. N. (2007). Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO₃ photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light. *Chemosphere*, 68(10), 1976–1984. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.010>
- Christou, K., Louloudakis, D., Vernardou, D., Katsarakis, N., & Koudoumas, E. (2015). *One-pot synthesis of WO₃ structures at 95 ° C using HCl*. 520–526. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3459-5>
- Chu, X., Hu, T., Gao, F., Dong, Y., Sun, W., & Bai, L. (2015). Gas sensing properties of graphene-WO₃ composites prepared by hydrothermal method. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 193(C), 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.011>
- Condon, J. B. (2006). Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. In *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>
- Craig F. Bohren, E. E. C. (2006). *Fundamentals of Atmospheric Radiation* (J. W. & Sons (ed.)).
- Cullity, B. D. (1956). *Elementos de difracción de rayos X* (Addison).
- Deepa, B., & Rajendran, V. (2018). Nano-Structures & Nano-Objects Pure and Cu metal doped WO₃ prepared via co-precipitation method and studies on their structural , morphological , electrochemical and optical properties. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.06.005>
- Durruthy, M. J. Y. (2014). *Photoluminescence in Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-y}CryO₃ ferroelectric ceramic system*. 05, 0–6. <https://doi.org/10.1063/1.4885762>
- Ebraze, S., & Sheikholeslami, M. (2020). Applications of nanomaterial for parabolic trough collector. *Powder Technology*, 375, 472–492. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.005>
- Fendrich, M. A., Quaranta, A., Orlandi, M., Bettonte, M., & Miotello, A. (2019). Solar Concentration for Wastewaters Remediation : A Review of Materials and Technologies. *Applied Sciences*. <https://doi.org/10.3390/app9010118>
- Feng, S., & Li, G. (2017). Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In R. X. and Y. Xu (Ed.), *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (Second edi, pp. 73–104). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5>
- Fernandez-Ibanez, P., McMichael, S., Rioja Cabanillas, A., Alkharabsheh, S., Tolosana Moranchel, A., & Byrne, J. A. (2021). New trends on photoelectrocatalysis (PEC): nanomaterials, wastewater treatment and hydrogen generation. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 34, 100725. <https://doi.org/10.1016/J.COCH.2021.100725>
- Francis, T. and. (2008). *HYDROGEN FUEL: Production, Transport and Storage* (R. B. Gupta (ed.)).
- Fu, L., Xia, T., Zheng, Y., Yang, J., Wang, A., & Wang, Z. (2015). Preparation of WO₃-reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic property. *Ceramics International*, 41(4), 5903–5908. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.022>
- Fujishima, A. K. H. (1972). *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. 238, 37–38.
- Gavrilyuk, A. (2013). *Hydrogen energy for beginners* (T. and Francis (ed.)). PAN STANFORD.
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, surface area and porosity: Second edition* (p. 1-313). [https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/AdvancedMaterialsThermodynamics/Books/S. J. Gregg, Kenneth S.W. Sing - Adsorption, surface area, and porosity-Academic Press \(1982\).pdf](https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/AdvancedMaterialsThermodynamics/Books/S. J. Gregg, Kenneth S.W. Sing - Adsorption, surface area, and porosity-Academic Press (1982).pdf)

- Gupta, S. P., Nishad, H. H., Chakane, S. D., Gosavi, S. W., Late, D. J., & Walke, P. S. (2020). Phase transformation in tungsten oxide nanoplates as a function of post-annealing temperature and its electrochemical influence on energy storage. *Nanoscale Advances*, 2(10), 4689–4701. <https://doi.org/10.1039/d0na00423e>
- Habibollahzade, A., Gholamian, E., & Ahmadi, P. (2018). Multi-criteria optimization of an integrated energy system with thermoelectric generator, parabolic trough solar collector and electrolysis for hydrogen production Organic Rankine cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.143>
- Haiduk, Y., Khort, A., Lapitskaya, V., Kuznetsova, T., Moskovskikh, D., Savitsky, A., Lapchuk, N., Makhavikou, M., & Pankov, V. (2022). WO₃–graphene–Cu nanocomposites for CO, NO₂ and acetone gas sensors. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 29(February), 100824. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100824>
- Hameed, A., Gondal, M. A., & Yamani, Z. H. (2004). *Effect of transition metal doping on photocatalytic activity of WO₃ for water splitting under laser illumination: role of 3d-orbitals*. 5, 715–719. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.09.002>
- Hernandez, M., & Cedeño, L. (2014). *Caracterización de Catalizadores* (CreateSpac).
- Herrmann, J. (1999). *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. 53, 115–129.
- Hossain, S., Chu, W. S., Lee, C. S., Ahn, S. H., & Chun, D. M. (2019). Photocatalytic performance of few-layer Graphene/WO₃ thin films prepared by a nano-particle deposition system. *Materials Chemistry and Physics*, 226(January), 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.026>
- Ismail, A. A., & Bahnemann, D. W. (2014). Solar Energy Materials & Solar Cells Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 85–101. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.04.037>
- Ivanova, T. M., Maslakov, K. I., Sidorov, A. A., Kiskin, M. A., Linko, R. V., Savilov, S. V., Lunin, V. V., & Eremenko, I. L. (2020). XPS detection of unusual Cu(II) to Cu(I) transition on the surface of complexes with redox-active ligands. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 238(June), 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.06.010>
- Jiang, S., Cao, J., Guo, M., Cao, D., Jia, X., Lin, H., & Chen, S. (2021). Novel S-scheme WO₃/RP composite with outstanding overall water splitting activity for H₂ and O₂ evolution under visible light. *Applied Surface Science*, 558(April), 149882. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149882>
- Johra, F. T., Lee, J. W., & Jung, W. G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>
- Joy, D. C. (2019). Scanning Electron Microscopy: Theory, History and Development of the Field Emission Scanning Electron Microscope. *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy: Volume I: Volume II*, 1–2, 1–6. <https://doi.org/10.1002/9781118663233.ch1>
- Joy, J., Mathew, J., & George, S. C. (2018). Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(10), 4804–4817. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.099>
- Kaur, J., Anand, K., Kohli, N., Kaur, A., & Singh, R. C. (2018). Temperature dependent selective detection of hydrogen and acetone using Pd doped WO₃/reduced graphene oxide nanocomposite. *Chemical Physics Letters*, 701, 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.04.049>
- Kavitha, V. S., Biju, V., Gopchandran, K. G., Praveena, R., Jayasankar, C. K., Mekprasart, W., Boonyarattanakalin, K., Pecharapa, W., & Pillai, V. P. M. (2023). Tailoring the Emission Behavior of WO₃ Thin Films by Eu³⁺ Ions for Light-Emitting Applications. *Nanomaterials*, 13(1), 1–20. <https://doi.org/10.3390/nano13010007>
- Ke, J., Zhou, H., Liu, J., Zhang, Z., Duan, X., & Wang, S. (2019). Enhanced light-driven water splitting by fast electron transfer in 2D/2D reduced graphene oxide/tungsten trioxide heterojunction with preferential facets. *Journal of Colloid and Interface Science*, 555, 413–422. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.008>
- Kennedy, J., Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P. R., Bouleghlimat, E., & Issarapanacheewin, S. (2018). Hydrogen generation by photocatalytic reforming of potential biofuels: Polyols, cyclic alcohols, and saccharides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356, 451–456. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.01.031>
- Krijn P. de Jong. (2018). *Synthesis of Solid Catalysts* (WILEY-VCH). Inorganic Chemistry and catalysis Utrecht University.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). *Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. 735–758.
- Lopez, R., & Gomez, R. (2012). *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance*

- measurements on sol – gel and commercial TiO_2 : a comparative study. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- Luxmi, V., & Kumar, A. (2019). Materials Science in Semiconductor Processing Enhanced photocatalytic performance of m- WO_3 and m-Fe-doped WO_3 cuboids synthesized via sol-gel approach using egg albumen as a solvent. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 104(May), 104690. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104690>
- Ma, G., Lu, J., Meng, Q., Lv, H., Shui, L., Zhang, Y., Jin, M., Chen, Z., Yuan, M., Nötzel, R., Wang, X., Wang, C., & Liu, J. (2018). *Applied Surface Science Synergistic effect of Cu-ion and WO_3 nanofibers on the enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B and aniline solution*. 451, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.236>
- Madhuri, S. (2015). *GRAPHENE* (T. Ashutosh (ed.); Wiley).
- Marines, L. R. (2017). *Grafeno, el material del futuro Síntesis y propiedades*. 1–7.
- Mehta, S. S., Nadargi, D. Y., Tamboli, M. S., & Alshahrani, T. (2021). RGO / WO_3 hierarchical architectures for improved H_2S sensing and highly efficient solar - driving photo - degradation of RhB dye. *Scientific Reports*, 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84416-1>
- Miller, J. M. (2009). *Digital Encyclopedia of Applied Physics* (WILEY (ed.); Issue 1c, pp. 1055–1102).
- Osmari, T. A., Petrolini, D. D., Lopez-Castillo, A., Henrique de Moraes, L., Zanchet, D., Sainna, M. A., Willock, D., Gallo, J. M. R., dos Santos, J. B. O., & Bueno, J. M. C. (2024). Size-dependent effects of Cu^+ nanoparticles on electronic properties and ethanol dehydrogenation catalysis via $\text{Cu}^+\text{-O-Cu}^+$ species. *Materials Today Chemistry*, 41, 102318. <https://doi.org/10.1016/J.MTChem.2024.102318>
- Pagliari, M., & Athanasios, G. (2012). Solar Hydrogen Fuel of the Future. In *Catalysis from A to Z*. The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1002/9783527809080.cataz15401>
- Paul, A., & Kurian, M. (2023). Catalytic applications of carbon dots. *Carbon Dots in Analytical Chemistry: Detection and Imaging*, 337–344. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98350-1.00010-4>
- Peñuela-Mesa G. (2016). *Destoxificación solar de aguas mediante la fotocatálisis o fotosensibilización*. 24–28.
- Polo Díez, L. M. (2002). *Fundamentos de cromatografía* (DEXTRA).
- Prabhu, S., Cindrella, L., Joong Kwon, O., & Mohanraju, K. (2017). Superhydrophilic and self-cleaning rGO- TiO_2 composite coatings for indoor and outdoor photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 169(February), 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.023>
- Prabhu, S., Manikumar, S., Cindrella, L., & Kwon, O. J. (2018). Charge transfer and intrinsic electronic properties of rGO- WO_3 nanostructures for efficient photoelectrochemical and photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 74(August 2017), 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.041>
- Ramesh, K., Gnanavel, B., & Shkir, M. (2021). Enhanced visible light photocatalytic degradation of bisphenol A (BPA) by reduced graphene oxide (RGO)–metal oxide (TiO_2 , ZnO and WO_3) based nanocomposites. *Diamond and Related Materials*, 118(May), 108514. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108514>
- Raval, N., Maheshwari, R., Kalyane, D., Youngren-ortiz, S. R., Chougule, M. B., & Tekade, R. K. (2019). Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development. In *Basic Fundamentals of Drug Delivery*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8>
- REN21. (2022). Renewables 2022 Global Status. In *Ren21(2022)*. <https://www.ren21.net/gsr-2022/>
- Rubinson, K., & rubison Judith. (2001). *Analisis Instrumental-Pearson Publications Company* (Pearson Ed).
- Rubio, M. I. M., Rodr, S. M., Alarc, D., & Fern, P. (2004). *Engineering of solar photocatalytic collectors a n*. 77, 513–524. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.020>
- Sandil, D., Srivastava, S., Malhotra, B. D., Sharma, S. C., & Puri, N. K. (2018). Biofunctionalized tungsten trioxide-reduced graphene oxide nanocomposites for sensitive electrochemical immunosensing of cardiac biomarker. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.293>
- Sato, M., Konomi, M., Tamochi, R., & Ishikawa, T. (2019). Development of FE-SEM Technologies for Life Science Fields. *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy: Volume I: Volume II*, 1–2, 25–51. <https://doi.org/10.1002/9781118663233.ch3>
- Sengupta, M., Habte, A., Wilbert, S., Gueymard, C., & Remund, J. (2021). Best Practices Handbook for the Collection and Use of Solar Resource Data for Solar Energy Applications: Third Edition. *Nrel/Tp-5D00-77635, April 2021*, 348.

- www.nrel.gov/publications.%0Ahttps://www.osti.gov/servlets/purl/1778700/
- Serafin, J., Kusiak-Nejman, E., Wanag, A., Morawski, A. W., & Llorca, J. (2021). Hydrogen photoproduction on TiO₂-reduced graphene oxide hybrid materials from water-ethanol mixture. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418(May). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113406>
- Shahzeydi, A., Ghiaci, M., Jameie, L., & Panjepour, M. (2019). Immobilization of N-doped carbon porous networks containing copper nanoparticles on carbon felt fibers for catalytic applications. *Applied Surface Science*, 485(August 2018), 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.205>
- Sharma, R., Almáši, M., Nehra, S. P., Rao, V. S., Panchal, P., Paul, D. R., Jain, I. P., & Sharma, A. (2022). Photocatalytic hydrogen production using graphitic carbon nitride (GCN): A precise review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168, 112776. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112776>
- Shi, R., Zhang, Z., & Luo, F. (2020). N-doped graphene-based CuO/WO₃/Cu composite material with performances of catalytic decomposition 4-nitrophenol and photocatalytic degradation of organic dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 121(June), 108246. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108246>
- Shu, Z., Lei, G., Liu, Z., Liang, W., Zheng, X., Ma, J., Lu, F., & Qian, H. (2022). Motion trajectory prediction model of hydrogen leak and diffusion in a stable thermally-stratified environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(3), 2040–2049. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.10.103>
- Siang, T. J., Singh, S., Omoregbe, O., Bach, L. G., Phuc, N. H. H., & Vo, D. V. N. (2018). Hydrogen production from CH₄ dry reforming over bimetallic Ni–Co/Al₂O₃ catalyst. *Journal of the Energy Institute*, 91(5), 683–694. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2017.06.001>
- Skoog, D. (2005). *No fundamentos de química analítica* (Thomsom (ed.)).
- Skoog, D., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2009). Principios de Analisis Intrumental. In *Cengage learning*.
- Song, Y., Kim, Y. J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., J-h, A., Hong, B. H., & Ijima, S. (2015). *Graphene* (Vol. 8). <https://doi.org/10.1038/news.2009.367>
- Subramanyam, P., Meena, B., & Sinha, G. N. (2019). Decoration of plasmonic Cu nanoparticles on WO₃ / Bi₂S₃ QDs heterojunction for enhanced photoelectrochemical water splitting ScienceDirect Decoration of plasmonic Cu nanoparticles on WO₃ / Bi₂ S₃ QDs heterojunction for enhanced photoelectrochemical wat. *International Journal of Hydrogen Energy*, June. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.168>
- Szilágyi, I. M., Fórizs, B., Rosseler, O., Szegedi, Á., Németh, P., Király, P., Tárkányi, G., Vajna, B., Varga-Josepovits, K., László, K., Tóth, A. L., Baranyai, P., & Leskelä, M. (2012). WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. *Journal of Catalysis*, 294, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.013>
- Tahir, & Batool, A. (2022). Recent development in sustainable technologies for clean hydrogen evolution: Current scenario and future perspectives. In *Sustainable Materials and Green Processing for Energy Conversion* (pp. 97–130). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822838-8.00008-9>
- Tahir, M. B., Nabi, G., & Khalid, N. R. (2018). Enhanced photocatalytic performance of visible-light active graphene-WO₃ nanostructures for hydrogen production. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 84(January), 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.05.006>
- Takagi, M., Kawaguchi, M., & Yamakata, A. (2020). Enhancement of UV-responsive photocatalysts aided by visible-light responsive photocatalysts: Role of WO₃ for H₂ evolution on CuCl. *Applied Catalysis B, Environmental*, 118333. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118333>
- Tanveer, M., & Tezcanli, G. (2013). Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors : Review of design and operational parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24, 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.053>
- Thirunavukkarasu, V., & Cheralathan, M. (2020). An experimental study on energy and exergy performance of a spiral tube receiver for solar parabolic dish concentrator. *Energy*, 116635. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116635>
- Tian, L., Ye, L., Liu, J., & Zan, L. (2012). Solvothermal synthesis of CNTs-WO₃ hybrid nanostructures with high photocatalytic activity under visible light. *Catalysis Communications*, 17, 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.023>
- Tie, L., Yu, C., Zhao, Y., Chen, H., Yang, S., Sun, J., Dong, S., & Sun, J. (2018). Fabrication of WO₃ nanorods on reduced graphene oxide sheets with augmented visible light photocatalytic activity for efficient mineralization of dye. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.176>
- Toledo Camacho, S. Y., Rey, A., Hernández-Alonso, M. D., Llorca, J., Medina, F., & Contreras,

- S. (2018). Pd/TiO₂-WO₃ photocatalysts for hydrogen generation from water-methanol mixtures. *Applied Surface Science*, 455, 570–580.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.122>
- Tony, O. (2000). *Fundamentals of modern Uv-visible spectroscopy* (Primer (ed.)).
- Torrez, P. (2018). *Desarrollo de un tostador solar de cacao*. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- Türktaş, B. E., Çelik, A. K., & Dalbeyler, A. (2022). *The Effect of Different Morphologies of WO₃ / GO Nanocomposite on Photocatalytic Performance*.
- Vargas, W. E. (2011). Light scattering and absorption by non homogeneous materials: The Kubelka-Munk model. *Optica Pura y Aplicada*, 44(1), 163–183.
- Veksha, A., Wang, Y., Foo, J. W., Naruse, I., & Lisak, G. (2023). Defossilization and decarbonization of hydrogen production using plastic waste: Temperature and feedstock effects during thermolysis stage. *Journal of Hazardous Materials*, 452, 131270.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.131270>
- Vinila, S. (2014). X-Ray Diffraction Analysis of Nano Crystalline Ceramic PbBaTiO₃. *Crystal Structure Theory and Applications*, 3, 57–65.
- Wang, B., Zhong, X., Xu, H., Zhang, Y., Cvelbar, U., & Ostrikov, K. (2022). Structure and Photoluminescence of WO₃-x Aggregates Tuned by Surfactants. *Micromachines*, 13(12), 1–16. <https://doi.org/10.3390/mi13122075>
- Xu, Liu, L., She, X., Mo, Z., Xu, Y., Huang, L., Song, Y., & Li, H. (2016). WO₃ nanorod photocatalysts decorated with few-layer g-C₃N₄ nanosheets: Controllable synthesis and photocatalytic mechanism research. *RSC Advances*, 6(83), 80193–80200.
<https://doi.org/10.1039/c6ra12861k>
- Yin, M., Huang, J., & Zhu, Z. (2019). Optik Fabrication novel WO₃ @ Cu core-shell nanoparticles for high- efficiency hydrogen generation under visible light by photocatalytic water splitting. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 192(June), 162938.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.162938>